Krystallographisch-chemische Untersuchung der Halogenide aliphatischer Ammoniumbasen.

Von der

Königl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation

Vorgelegt von

Ludwig Wagner

gepr. Lehramtskandidat.

Referent:
Prof. Dr. Konrad Oebbeke

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp

ACAD. LEHRAMTS BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1906

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1907

Sonderabdruck aus: »Zeitschrift für Krystallographie usw.« XLIII. Band, 2/3. Heft.

Einleitung.

In neuerer Zeit wurden von Slavík (Zeitschr. f. Kr. 1902, **36**, 268) interessante Beziehungen nachgewiesen zwischen den Krystallformen der kubischen Ammoniumhalogenverbindungen einerseits und dem tetragonalen Tetramethyl- und Tetraäthylammoniumjodid andererseits. Die Substitution der *H*-Atome im Ammoniumjodid durch die Methylgruppe bewirkt in der kubischen Structur keine merkliche Änderung in der Richtung einer vierzähligen Axe, sondern nur ein gleichmäßiges Auseinanderrücken in der dazu senkrechten Ebene. Der Eintritt von vier Äthylgruppen ändert die Krystallstructur im gleichen Sinne, aber ungefähr um den doppelten Betrag. Es schien nun die Frage von Interesse, welche Veränderung des Krystallgebäudes eintritt, wenn man nicht bei allen vier Wasserstoffatomen gleichmäßig deformiert, sondern im Jodammoniummolekül z. B. nur ein Wasserstoffatom durch die CH_3-Gruppe ersetzt und so successive weiter bis zum Tetraäthylammoniumjodid. Das ergibt im ganzen 14 Fälle und es war der Zweck der nachfolgenden Arbeit, diese näher kennen zu lernen. Es wurden ferner außer den Jodiden noch die Bromide und Chloride in den Bereich der Untersuchung gezogen, in der Absicht, gleichzeitig einen Beitrag zur Isomorphie von Halogenverbindungen zu liefern.

Es sei zunächst einiges über die Darstellung der betreffenden Körper erwähnt Ein Teil wurde von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen, die meisten, und besonders die Amine mit gemischtem Radical, jedoch vom Verf. selbst hergestellt. Zur Darstellung wählte ich durchweg solche Methoden, die das betreffende Amin gleich in reinem Zustande ergaben, da ich mich aus guten Gründen auf eine Trennung der einzelnen Amine nicht einlassen mochte, um so mehr als wegen der leichten Löslichkeit der untersuchten Salze zu den Krystallisationsversuchen größere Substanzmengen nötig waren.

Die Überführung der einzelnen Halogenverbindungen in einander geschah bei den flüchtigen Aminen durch Destillation des Chlorids mit Kalilauge in einem Claisenkolben, der im zweiten Schenkel ein Porzellanfilterplättchen zum Zurückhalten eventuell mitgerissener Tröpfchen enthielt. Das übergehende Amin wurde in einer Volhardschen Vorlage in der jeweiligen Säure aufgefangen. Bei den quaternären Ammoniumsalzen wurden Chlorid und Bromid aus dem Jodid durch Digestion mit dem entsprechenden Silberhalogenid gewonnen.

Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd in einem mit Hahn verschlossenen Rohre ausgeführt. Gegen Schluß der Verbrennung wurde der Hahn geöffnet und Sauerstoff eingeleitet. Zur Zersetzung etwa gebildeter Stickoxyde wurde eine reducierte Kupferspirale, zur Aufnahme des Halogens eine Silberdrahtnetzspirale vorgelegt. Die Substanz befand sich in einem Porzellanschiffchen, das in einem gut schließenden Wägegläschen gewogen und so rasch als möglich in das Rohr eingeführt wurde. Anfangs wurden die Kupferspiralen im Wasserstoffstrome reduciert, im Kohlendioxydstrome erkalten lassen und im Vacuumexsiccator über Ätzkali aufbewahrt. Doch enthielten sie immer noch etwas Wasserstoff; bevor die Verbrennung begann, bildete sich schon ein Beschlag von Wassertröpfchen am hinteren Ende des Rohres. Besser erwies sich die Reduction mit Methylalkohol, die Werte für Wasserstoff werden normal, dagegen die für Kohlenstoff etwas zu groß.

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach der Methode von Dumas ausgeführt.

Bei den Halogenbestimmungen erzielt man eine raschere Abscheidung des Halogensilbers schon in der Kälte, wenn man in etwas stärker salpetersaurer Lösung arbeitet als es gebräuchlich ist.

Bei zerfließlichen Substanzen fand ich häufig höhere Schmelzpunkte als frühere Beobachter. Ich verwendete große Sorgfalt darauf, die Substanzen in vollkommen trockenem Zustande zu erhalten, doch genügte es meist, eine Portion des Salzes in ein etwa 5 cm langes und $\frac{1}{2}$ cm breites Röhrchen zu füllen, bei 100° zu trocknen und nun rasch die Schmelzröhrchen zu füllen. Diese wurden dann 1—2 Tage im Vacuumexsiccator aufbewahrt. Häufig tritt Zersetzung beim Schmelzen ein.

Die größte Schwierigkeit der krystallographischen Untersuchung bestand in der Messung der zerfließlichen Krystalle. Während der feuchteren Jahreszeit erwies sich selbst der Apparat von Liebisch als wenig geeignet, weil die Krystalle beim Herausnehmen aus der Lösung meist schon matt werden. Der von Mez (Zeitschr. f. Kr. 1902, **35**, 244) construierte Apparat umgeht diese Schwierigkeit, aber die Messung gestaltet sich sehr zeitraubend. Dagegen gelang es mir, in den trockenen Wintermonaten die meisten zerfließlichen Substanzen an freier Luft zu messen, teils nachts bei geöffneten Fenstern, teils in den Vormittagen, nachdem die trockene, kalte Morgenluft wieder erwärmt war und nun sich noch geeigneter erwies, denn es scheint nicht der absolute, sondern der relative Feuchtigkeitsgehalt maßgebend zu sein für die Geschwindigkeit, mit der die hygroskopischen Substanzen das Wasser aus der Luft anziehen.

Die specifischen Gewichte wurden nach der Schwebemethode mit Hilfe von Acetylentetrabromid und Toluol bestimmt. Ein Teil der Substanzen erfordert rasches Arbeiten, weil die klaren Splitter in der Schwebeflüssig-

keit rasch oberflächlich trübe werden und dabei ihr specifisches Gewicht vergrößern.

Es seien nun gleich noch einige Eigenschaften der untersuchten Salze vorausgeschickt, die für alle gelten und deshalb im einzelnen nicht aufgeführt sind: Alle untersuchten Salze sind unlöslich in Äther, bis auf wenige Ausnahmen auch in Äthylacetat. In Wasser sind alle sehr leicht löslich, nur das Tetraäthylammoniumjodid etwas schwieriger.

Die Jodide werden beim Behandeln mit Äther braun, bleiben aber, falls Äther angewendet wird, der über Natrium steht, weiß. Die Ursache wird in einem geringen Wasserstoffsuperoxydgehalt des gewöhnlichen Äthers zu suchen sein.

Specieller Teil.

I. Primäre Amine.

a. Methylamin.

Das Amin wurde von Kahlbaum bezogen.

Methylammoniumchlorid $NH_3(CH_3)Cl$.

Von Wurtz (Ann. d. Chem. **71**, 333 und **76**, 320) in zerfließlichen, irisierenden Blättchen, von Mendius (Ann. d. Chem. **121**, 140) in tetragonalen Tafeln erhalten. Petit und Polonsky (Bull. d. l. soc. chim. [3] **9**, 1013) fanden als Schmelzpunkt 226°—227°, Jarry (Compt. rend. **124**, 964) 225°—226°. Romburgh (Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **3**, 399) gibt die Unlöslichkeit in Chloroform an. Lehmann (Ztschr. f. Kryst. **10**, 330) beobachtete tetragonale, salmiakähnliche Krystallskelette.

Ich fand den Schmelzpunkt zu 227°—228°, schmelzend unter Sublimation. Das Salz ist zerfließlich, löslich in kaltem absolutem Alkohol, unlöslich in Chloroform und Aceton.

Aus warmer alkoholischer Lösung dünne tetragonale Tafeln, langsame Verdunstung der kalten Lösung ergab etwas dickere Platten, deren zackige Umrandung und Anordnung von Mutterlaugeeinschlüssen darauf hinwies, daß sie aus Krystallskeletten entstanden waren. Sie trübten sich beim Herausnehmen aus der Lösung und zeigten unter dem Mikroskope Ätzfiguren, die der Combination einer tetragonalen Pyramide mit der Basis entsprechen und etwas gedreht erschienen gegenüber den Kanten von Basis und angespaltenem Prisma zweiter Art. Doch ist die Drehung so gering und infolge der Zerfließlichkeit nicht sicher zu beobachten, daß die Ätzfiguren doch wohl nur einer Pyramide zweiter Art entsprechen. Auch vereinzelte oktogonale Figuren kommen vor.

Spaltbarkeit deutlich nach {001}, unvollkommen nach {100}.

Optisch einaxig, negativ, mittelstarke Doppelbrechung.

Eine zweite Modification war nicht zu beobachten.

0,2097 g des aus Alkohol-Äther umkrystallisierten Salzes gaben 0,4457 g $AgCl$, dem entsprechen 52,58 Cl [ber. 52,59].

Methylammoniumbromid $NH_3(CH_3)Br$.

Wurtz (Ann. d. Chem. **76**, 321): glänzende Blätter.

Die Zerfließlichkeit ist gering, der Habitus der Krystallisationen stets ein blätteriger. Das Salz ist löslich in absolutem Alkohol, in Aceton sehr schwer löslich, in Chloroform unlöslich.

Schmelzpunkt 250°—251° unter geringer Sublimation, nach dem Erstarren und Wiedererhitzen immer um etwa 2° tiefer schmelzend, was auf Zersetzung hindeutet.

Analyse: I. 0,2316 g Substanz gaben 0,1150 g H_2O und 0,0901 g CO_2.
II. 0,1837 g Salz lieferten 21,2 ccm N bei $b = 721$ mm und $t = 19°$.
III. 0,2035 g Bromid gaben 0,3410 g $AgBr$.

Gefunden:	I.	II.	III.	Berechnet:
C	10,61	—	—	10,71
H	5,53	—	—	5,36
N	—	12,48	—	12,50
Br	—	—	71,31	71,43

I. Modification. Aus den meisten Lösungsmitteln nur dünne tetragonale Tafeln, aus einem Gemenge von Äthyl- und Methylalkohol bei monatelanger Verdunstung dickere Tafeln (bis $\frac{1}{2}$ mm), die sehr vollkommen nach {001} und deutlich nach {100} spalten. Optisch einaxig, negativ. Spec. Gewicht 1,825. Ätzfiguren konnte ich nicht erhalten.

II. und III. Modification. Beim Erhitzen von dünnen Spaltungsblättchen nach {001} tritt eine zweite, doppeltbrechende Modification in unregelmäßig begrenzten breiten Lamellen auf, die beim Abkühlen wieder in die I. Modification übergehen. Aus dem Schmelzflusse entstehen zunächst rechtwinklige Skelette einer optisch isotropen (kein Axenbild, also kubischen) Modification, diese zerfallen beim Abkühlen in ein Aggregat der II. Modification (sie scheint optisch einaxig, negativ, zu sein) und erst bei ziemlich niedriger Temperatur entsteht die I. Modification derart, daß an vielen Punkten die Bildung kleiner rechtwinkliger Blättchen beginnt, die langsam die größeren Blätter der II. Modification aufzehren.

Methylammoniumjodid $NH_3(CH_3)J$.

Wurtz (Ann. d. Chem. **76**, 322): zerfließlich, an der Luft braun werdend, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Dunstan Goulding (Journ. of the chem. soc. **71**, 579): glänzende Tafeln, wenig zerfließlich, schmelzen bei etwa 220° unter Braunfärbung.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol-Chloroform erhielt ich ein rein weißes, stark perlmutterglänzendes Präparat, das nicht zerfließlich, in Alkohol ebenso in Methylacetat leicht löslich, mittelmäßig löslich in Aceton, in Chloroform ganz unlöslich ist.

Es gelang nicht, einen scharfen Schmelzpunkt zu finden. Das Salz wird beim Erwärmen braun und schmilzt, je nach der Schnelligkeit des

Erhitzens, zwischen 260° und 270° zu einer dunkelbraunen, fast schwarzen Flüssigkeit.

Analyse: I. 0,2626 g Substanz gaben 0,0958 g H_2O und 0,0741 g CO_2.
II. 0,2610 g Salz lieferten 21,4 ccm N bei $b = 717$ mm und $t = 18°$.
III. 0,2732 g Jodid ergaben 0,4030 g AgJ.

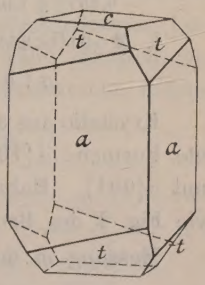
Gefunden:	I.	II.	III.	Berechnet:
C	7,70	—	—	7,55
H	4,05	—	—	3,77
N	—	8,92	—	8,81
J	—	—	79,72	79,87

I. Modification: Tetragonal-trapezoëdrisch.

$$a : c = 1 : 1{,}467.$$

Aus wässeriger Lösung Rosetten dünner oktogonaler Blättchen, welche von der Lösung nicht benetzt werden. Aus absolutem Alkohol dicke würfelartige Combinationen von $a\{100\}$ und $c\{001\}$. Aus Mischungen von Wasser und Alkohol krystallisieren je nach dem Mischungsverhältnisse tetragonale Tafeln, deren Ecken manchmal durch eine Pyramiden- oder Trapezoëderfläche abgestumpft sind (Messungen unvollkommen, weil die dünnen Tafeln sich sehr leicht verbiegen), oder, wenn vorwiegend Alkohol, Combinationen von $a\{100\}$, $c\{001\}$, $t\{166\}$ vom Aussehen der Fig. 1. Oft sind diese Krystalle sogar langprismatisch entwickelt. Die Flächen von $\{100\}$ zeigen eine feine horizontale Streifung, die Trapezoëderflächen sind stark gerundet, die Messungen deshalb nur angenäherte. Oft besteht auch ein scheinbar einfacher Krystall aus einer Gruppe von Krystallen, die mit nicht ganz paralleler Hauptaxe verwachsen sind, so daß die Fläche $\{001\}$ einer solchen Gruppe eine ganze Reihe von Reflexen zeigt.

Fig. 1.



Die Messungen ergaben:

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : t = (001) : (166) =$	—	*56° 5′
$a : t = (100) : (166)$	—	*82 12
$a : t = (010) : (166)$	35° 3′	34 34

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $c\{001\}$, deutlich nach $a\{100\}$. Optisch einaxig, Doppelbrechung stark, negativ. Eine Drehung der Polarisationsebene war nicht zu beobachten, wohl aber Andeutungen von Airyschen Spiralen.

Spec. Gewicht 2,235.

Topische Axen: $\chi = \psi = 3{,}6461$ und $\omega = 5{,}3496$.

II. Modification. Dünne Spaltungsblättchen nach $\{001\}$ werden beim Erhitzen kubisch (kein Axenbild mehr im convergenten polarisierten Lichte),

beim Abkühlen erscheint die tetragonale Modification wieder, aber nimmer in der ursprünglichen Orientierung, sondern als doppeltbrechendes Aggregat. Aus dem Schmelzflusse erstarrt die Substanz optisch isotrop und wandelt sich beim Abkühlen um in ein kleinkrystallinisches Aggregat der I. Modification.

b. Äthylamin.

Das Amin wurde von C. A. F. Kahlbaum bezogen.

Äthylammoniumchlorid $NH_3(C_2H_5)Cl$.

Beschrieben von Wurtz (Ann. d. Chem. **71**, 334 und **76**, 329) und Mendius (Ann. d. Chem. **121**, 142): zerfließlich, blätterig, leicht löslich in Alkohol, Schmelzpunkt 76°—80°. V. Meyer (Ann. d. Chem. **171**, 25) erhielt aus wässeriger Lösung dicke Nadeln. Lehmann (Zeitschr. f. Kr. **10**, 329) fand die Dimorphie und erhielt die stabile Form aus Alkohol in monoklinen Krystallen.

Das Salz ist zerfließlich, leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Chloroform und in Aceton.

Sehmelzpunkt 113°, ohne Sublimation.

0,2673 g Chlorid gaben 0,4694 g $AgCl$, dem entsprechen 43,44 Cl (ber. 43,55).

I. Modification: Monoklin (wahrscheinlich sphenoidisch).

$$a : b : c = 1{,}3724 : 1 : 0{,}7634; \quad \beta = 93°38'.$$

Krystalle aus absolutem Alkohol bei langsamer Verdunstung. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $r\{101\}$, kleiner entwickelt $s\{10\bar{1}\}$ und $c\{001\}$. Habitus: etwas tafeliger nach a und länger prismatisch als wie Fig. 2 des Bromids.

Messung in der Winterkälte.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : a = (110) : (100) =$	—	*53°52′
$r : a = (101) : (100)$	—	*58 10
$c : a = (001) : (100)$	—	*86 22
$s : a = (10\bar{1}) : (100)$	$63°48\frac{1}{2}'$	63 51
$r : m = (101) : (110)$	71 53	71 50
$c : m = (001) : (110)$	$87\ 51\frac{1}{2}$	88 3

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $a\{100\}$, deutlich nach $c\{001\}$, wahrscheinlich auch nach $s\{10\bar{1}\}$. Axenebene $\perp\{010\}$, im spitzen Winkel β gegen die Normale auf $\{100\}$ um etwa 60° (scheinbar) geneigt.

Spec. Gewicht 1,216.

Topische Axen: $\chi = 5{,}4901$, $\psi = 4{,}0003$, $\omega = 3{,}0536$.

II. Modification. Beim Erhitzen von Spaltungsblättchen der I. Modification, oder beim Abkühlen aus dem Schmelzflusse, oft zierliche Skelette bildend. Optisch einaxig, negativ.

Äthylammoniumbromid $NH_3(C_2H_5)Br$.

Schmelzpunkt 159½°.

Das Salz ist wenig zerfließlich, leicht löslich in Alkohol, mäßig löslich in Aceton, unlöslich in Chloroform. Habitus der Krystallisation: flachnadelig.

Analyse: I. 0,2969 g Substanz gaben 0,1770 g H_2O und 0,2082 g CO_2.
II. 0,2528 g Salz gaben 25,7 ccm N bei $b = 716$ mm und $t = 17°$.
III. 0,2662 g Bromid lieferten 0,3970 g $AgBr$.

Gefunden:	I.	II.	III.	Berechnet:
C	19,13	—	—	19,05
H	6,62	—	—	6,35
N	—	11,10	—	11,11
Br	—	—	63,45	63,49

I. Modification: Monoklin (wahrscheinlich sphenoidisch).

$$a : b : c = 1{,}3329 : 1 : 0{,}7413; \quad \beta = 93°\,1'.$$

Im allgemeinen Krystalle der Combination von $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$ und $r\{101\}$, die nicht zur Bestimmung der krystallographischen Constanten genügen. Nach sehr zahlreichen Versuchen mit den verschiedensten Lösungsmitteln und Krystallisationsmethoden zeigten sich kalte alkoholische Lösungen bei geringen Temperaturschwankungen am brauchbarsten, indem

Fig. 2.

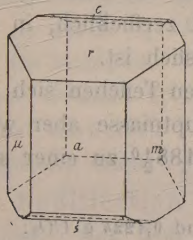


Fig. 3.

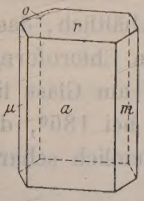
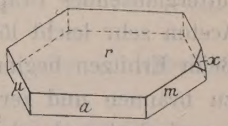


Fig. 4.



$s\{10\bar{1}\}$, seltener $c\{001\}$ als schmale, etwas gerundete Flächen auftreten (Fig. 2), manchmal auch $o\{\bar{1}\bar{1}1\}$ (Fig. 3). Aus absolutem Alkohol oft etwas tafeliger nach $r\{101\}$ entwickelt (Fig. 4), an einigen Krystallen der letzteren Art eine Fläche $x\{121\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : a = (110) : (100) =$	—	*53° 5′
$r : a = (101) : (100)$	—	*58 38
$r : m = (101) : (110)$	71°47′	71 48
$s : a = (10\bar{1}) : (100)$	—	*63 15
$s : m = (10\bar{1}) : (110)$	74 19	74 18
$a : c = (100) : (001)$	86 59	86 52
$m : c = (110) : (001)$	88 11	87¾° ca.
$o : a = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}00)$	67 57	63½—67° ca.

		Berechnet:	Beobachtet:
$o : m$	$= (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$= 48^0 12'$	$46\frac{3}{4}^0$ ca.
$o : r$	$= (\bar{1}\bar{1}1) : (101)$	$63\ 52$	$64\frac{1}{2} - 65\frac{3}{4}^0$ ca.
$x : r$	$= (121) : (101)$	$51\ 42$	$53 - 55\frac{1}{2}$ -

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ sehr vollkommen, nach $s\{10\bar{1}\}$ ziemlich vollkommen, aber stets gestreift durch Gleitung nach $a\{100\}$, endlich nach $c\{001\}$ deutlich und nach $\{010\}$ in Spuren. Die beiden Formen a und s bilden mit $r\{101\}$ ein pseudohexagonales Prisma ($r : a = 58^0 38'$, $r : s = 58^0 7'$).

Ebene der optischen Axen $\perp \{010\}$. Durch $\{100\}$ ist das Interferenzbild einer Mittellinie, zur Normalen von $\{100\}$ ca. 52^0 (scheinbar) geneigt im spitzen Winkel β sichtbar, durch $\{101\}$ das der anderen Mittellinie, etwa 58^0 (scheinbar) zur Normalen von $\{101\}$ geneigt im stumpfen Winkel β.

Spec. Gewicht 1,741.

Topische Axen: $\chi = 5{,}5805$, $\psi = 4{,}1867$, $\omega = 3{,}1036$.

II. Modification. Sie entsteht bei 91^0 als unregelmäßig begrenztes, doppeltbrechendes Aggregat sowohl beim Erwärmen von Spaltungsblättchen der I. Modification als auch aus dem Schmelzflusse. Optisch einaxig, negativ.

Äthylammoniumjodid $NH_3(C_2H_5)J$.

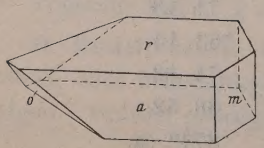
Beim Umkrystallisieren aus Alkohol-Chloroform als blätteriges, stark perlmutterglänzendes Präparat erhältlich, das nicht zerfließlich, in Alkohol und Aceton sehr leicht löslich, in Chloroform unlöslich ist.

Beim Erhitzen beginnen die am Glase liegenden Teilchen sich allmählich zu bräunen und zerfließen bei 180^0, die Hauptmasse aber wird nur wenig verändert und schmilzt ziemlich scharf bei $188\frac{1}{2}^0$ zu einer schwach bräunlich gefärbten Flüssigkeit.

Analyse: I. 0,2393 g Salz lieferten 0,1047 g H_2O und 0,1224 g CO_2.
II. 0,2514 g Substanz gaben 18,8 ccm N bei $b = 722$ mm und $t = 19^0$.
III. 0,2616 g Jodid gaben 0,3550 g AgJ.

Gefunden:	I.	II.	III.	Berechnet:
C	13,95	—	—	13,86
H	4,86	—	—	4,63
N	—	8,16	—	8,09
J	—	—	73,34	73,41

Fig. 5.



I. Modification: Monoklin sphenoidisch.

$a : b : c = 1{,}3096 : 1 : 0{,}7255$; $\beta = 92^0 6'$.

Aus wässeriger Lösung Combinationen $r\{101\}$ mit $a\{100\}$ und $o\{1\bar{1}\bar{1}\}$ (Fig. 5), oft noch dünner tafelförmig nach r, und solche Krystalle sind häufig durch Krümmung der r-Flächen nach rechts spitz keilförmig bis zur Verdrängung von $m\{110\}$; auch $o\{1\bar{1}\bar{1}\}$ zeigt

gekrümmte und nach der Combinationskante von $(11\bar{1})$ mit $(\bar{1}11)$ gestreifte Flächen. Aus absolutem Alkohol Combinationen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $r\{101\}$ wie die des Bromids (Fig. 3 ohne o). Krystalle, welche die Bestimmung der krystallographischen Constanten ermöglichten, aus stark jodwasserstoffsaurer Lösung (geringere Löslichkeit) = Fig. 2, aber ohne c, zuweilen mit Flächen von $o\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $q\{0\bar{1}1\}$ und $y\{2\bar{1}1\}$, aber klein und unvollkommen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : a = (110) : (100)$	—	*52° 37′
$r : a = (101) : (100)$	—	*59 25
$r : m = (101) : (110)$	72° 0′	72 0
$s : a = (10\bar{1}) : (100)$	—	*62 38
$s : m = (10\bar{1}) : (110)$	73 48	73 47
$o : a = (1\bar{1}\bar{1}) : (100)$	67 16	$66\frac{1}{4}$°—72° appr.
$o : r = (\bar{1}\bar{1}1) : (101)$	63 30	60 —65 -
$q : r = (0\bar{1}1) : (101)$	39 21	42 -
$y : a = (2\bar{1}1) : (100)$	46 59	47 -
$o : o = (1\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}11)$	114 25	113° 22′ -

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ sehr vollkommen, nach $s\{10\bar{1}\}$ ziemlich vollkommen. Sehr leicht biegsam mit Gleitung nach $a\{100\}$.

Ebene der optischen Axen $\perp \{010\}$. Durch $a\{100\}$ das Interferenzbild einer Mittellinie ca. 30° (scheinbar) geneigt zu $\perp \{100\}$ im spitzen Winkel β, durch $r\{101\}$ das der anderen Mittellinie, ca. 28° zu $\perp \{101\}$ geneigt im stumpfen Winkel β sichtbar.

Spec. Gewicht 2,100 (die Splitter werden in der Schwebeflüssigkeit trübe und schwerer).

Topische Axen: $\chi = 5{,}7974$, $\psi = 4{,}4268$, $\omega = 3{,}2115$.

II. Modification. Zwischen 55° und 56° aus der I. Modification entstehend. Aus dem Schmelzflusse gewöhnlich Unterkühlung und dann blitzartig die I. Modification; wird aber der Rand der Schmelze durch Berührung mit einem Metalldrahte gekühlt, dann erhält man zunächst die II. Modification in großen Tafeln, optisch einaxig, negativ, die unter Trübung und Zerreißung in die stabile Modification übergehen.

II. Secundäre Amine.

a. Dimethylamin.

Darstellung nach dem Verfahren von Baeyer und Caro (Ber. d. d. chem. Ges. 7, 964 und 8, 616) durch Destillation von salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit verdünnter Natronlauge. Das aus Dimethylanilin, Salzsäure und Natriumnitrit hergestellte salzsaure Nitrosodimethylanilin war braun gefärbt, wurde aber beim Behandeln mit concentrierter Salzsäure rein schwefelgelb. Es wurden über 300 g Dimethylammoniumchlorid hergestellt, da Dimethylamin Ausgangsmaterial zur Herstellung des Dimethyldiäthylammoniumjodids usw. bildete.

Dimethylammoniumchlorid $NH_2(CH_3)_2Cl$.

Behrend (Ann. d. Chem. **222**, 119) gibt die leichte Löslichkeit in Chloroform, Delépine (Ann. chim. [7] **8**, 459) den Schmelzpunkt zu 171° an.

Das Salz ist stark zerfließlich, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, weniger leicht und unter Zersetzung in Aceton. Habitus der Krystallisationen nadelig.

Schmelzpunkt $170\frac{1}{2}^0$ ohne Sublimation.

Analyse: I. 0,2475 g Substanz gaben 0,2245 g H_2O und 0,2655 g CO_2.
II. 0,2824 g Salz lieferten 44,7 ccm N bei $b = 716$ mm und $t = 19{,}5^0$.
III. 0,2238 g Chlorid gaben 0,3948 g $AgCl$.

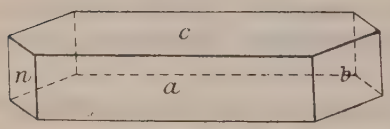
Gefunden:	I.	II.	III.	Berechnet:
C	29,26	—	—	29,45
H	10,08	—	—	9,82
N	—	17,08	—	17,18
Cl	—	—	43,64	43,55

I. Modification: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}987 : 1 : ?.$$

Aus kaltem absolutem Alkohol würfelartige Combinationen der drei Pinakoide, meist etwas verlängert nach der b-Axe. An einigen Krystallen $n\{1\bar{2}0\}$, aber meist nur einseitig (mit paralleler Gegenfläche) entwickelt (Fig. 6).

Fig. 6.



$$a : n = (100) : (1\bar{2}0) = 63^0\,8'.$$

Messung der stark zerfließlichen Krystalle in der Winterkälte. Dabei wurden die Flächen a und b matt, zeigten aber noch scharfe, wenn auch gedämpfte Reflexe, während die Flächen von n sehr rasch vollständig zerflossen. Einmal auch ein Prisma, das ca. 45° gegen $a\{100\}$ geneigt war und jedenfalls dem primären Prisma $\{110\}$ entspricht, für welches $(100) : (110) = 44^0\,38'$ ist.

Aus warmem Alkohol-Äther flache Nadeln nach $c\{001\}$ (Axenbild!) gestreckt nach der b-Axe, sehr oft rechtwinkelige Durchkreuzungszwillinge nach $m\{110\}$. Aus warmem Alkohol große Tafeln, fächerartig vom Grunde aufwachsend. Sie erweisen sich als vielfache Durchdringungszwillinge nach obigem Gesetze.

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $c\{001\}$, weniger vollkommen $a\{100\}$, deutlich $b\{010\}$.

Optische Axenebene $a\{100\}$, erste Mittellinie c-Axe. $2E$ (rot) = 35° ca. Dispersion deutlich $\varrho < v$, symmetrisch. Optischer Charakter negativ.

Spec. Gewicht 1,033.

II. und III. Modification. Erhitzt man ein Spaltungsblättchen nach $c\{001\}$, dann erscheint es im polarisierten Lichte bald in allen Stellungen

dunkel und erweist sich nun als optisch einaxig mit negativer Doppelbrechung. Beim Abkühlen treten zunächst Lamellen auf, die gegen die Begrenzungslinien des Blättchens um etwa 30° geneigt sind. Noch ehe diese Lamellen die ganze Fläche durchzogen haben, beginnt rasch vom Rande her ein zweites Lamellensystem das erste aufzuzehren und diese Lamellen bilden etwa 45° mit den Begrenzungslinien des Blättchens.

Im Konoskop erscheinen Axenbilder, die zum Teil noch die Orientierung wie vor dem Erhitzen aufweisen, zum Teil um 90° gedreht sind. Der Axenwinkel ist ganz der gleiche geblieben. Die Platte entspricht jetzt also einem Zwillingsstocke nach {110}, wie solche auch aus warmer alkoholischer Lösung erhalten werden. Erhitzt man das Spaltungsblättchen so, daß es sich in Auslöschungsstellung befindet, dann ist beim Erwärmen und Abkühlen gar keine Veränderung wahrzunehmen, beide Lamellensysteme zeigen also die gleiche Auslöschung wie die ursprüngliche Platte.

Aus dem Schmelzflusse entsteht die optisch einaxige Modification und diese zerfällt beim Abkühlen allmählich in ein rechtwinkeliges Gittersystem der I. Modification.

Dimethylammoniumbromid $NH_2(CH_3)_2Br$.

Schmelzpunkt 133½°.

Zerfließlich, löslich in Alkohol, mäßig in Aceton, schwer in Chloroform. Habitus der Krystallisationen: nadelig.

Analyse: I. 0,2110 g Substanz gaben 0,1270 g H_2O und 0,1461 g CO_2.
II. 0,2365 g Salz lieferten 25,1 ccm N bei $b = 715$ mm und $t = 25{,}5°$.
III. 0,2152 g Bromid gaben 0,3216 g $AgBr$.

Gefunden:	I.	II.	III.	Berechnet:
C	18,88	—	—	19,05
H	6,68	—	—	6,35
N	—	11,09	—	11,11
Br	—	—	63,59	63,49

Krystallsystem: Monokl. prismatisch.

$a : b : c = 2{,}5254 : 1 : 2{,}4357$;
$\beta = 93° 1'$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $c\{001\}$.

Fig. 7.

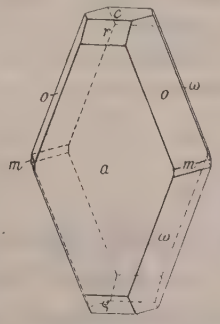
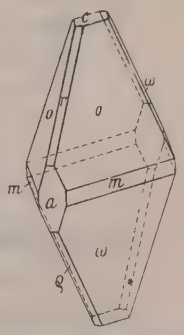


Fig. 8.



Aus wässeriger Lösung große klare Krystalle, teils durch Vorherrschen von a mehr tafelförmig (Fig. 7, in diesem Falle häufig nur a, o, ω), teils bei gleicher und vorherrschender Ausbildung von o und ω einer flachen tetragonalen Bipyramide gleichend (Fig. 8), welche mit dem ersten Prisma (r, ϱ) und dem Prisma

zweiter Art (a, c) combiniert ist. Aus absolutem Alkohol die gleichen Formen, aber vorherrschend nach m entwickelt.

Messung in der Winterkälte, Flächen vollkommen spiegelnd.

		Berechnet:	Beobachtet:
$a : c$	$= (100) : (001)$	—	*86° 59′
$\varrho : a$	$= (10\bar{1}) : (100)$	—	*47 35
$r : a$	$= (101) : (100)$	44° 27¾′	44 26
$o : a$	$= (111) : (100)$	—	*68 51
$\omega : a$	$= (11\bar{1}) : (100)$	70 52	70 53
$m : a$	$= (110) : (100)$	68 22	68 22
$m : c$	$= (110) : (001)$	88 53¼	88 56
$o : c$	$= (111) : (001)$	68 7½	68 10
$\omega : c$	$= (\bar{1}11) : (001)$	70 4	70 5
$r : m$	$= (101) : (110)$	74 44½	74 45
$\varrho : m$	$= (10\bar{1}) : (110)$	75 36	75 37
$o : r$	$= (111) : (101)$	60 55½	60 57
$\omega : \varrho$	$= (11\bar{1}) : (10\bar{1})$	59 38	59 39
$\omega : r$	$= (11\bar{1}) : (101)$	89 0	88 56

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ und $a\{100\}$ sehr vollkommen.

Ebene der optischen Axen $\perp \{010\}$, durch $a\{100\}$ erblickt man das Interferenzbild einer Mittellinie unter einem scheinbaren Winkel von 44° von der Normalen entfernt, durch c unter einer scheinbaren Neigung von 55°.

Spéc. Gewicht 1,608.

Dimethylammoniumjodid $NH_2(CH_3)_2J$.

Schmelzpunkt 152½°.

Aus Alkohol-Chloroform oder Alkohol und Athylacetat als blätteriges perlmutterglänzendes Präparat erhältlich, nicht zerfließlich, löslich in Alkohol, mäßig löslich in Aceton, unlöslich in Chloroform.

Analyse: I. 0,2573 g Substanz gaben 0,1130 g H_2O und 0,1325 g CO_2.
II. 0,2243 g Salz lieferten 17,0 ccm N bei $b = 713$ mm und $t = 17°$.
III. 0,2225 g Jodid gaben 0,3023 g AgJ.

Gefunden:	I.	II.	III.	Berechnet:
C	14,04	—	—	13,86
H	4,88	—	—	4,63
N	—	8,24	—	8,09
J	—	—	73,35	73,41

Krystallsystem: Monoklin sphenoidisch.

$$a : b : c = 1{,}2668 : 1 : 1{,}1048; \quad \beta = 124° 56′.$$

Aus wässeriger Lösung Krystalle vom Ansehen der Fig. 9: $a\{100\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$ und ein stark gestreiftes Flächenpaar y, welches links in $\sigma\{20\bar{1}\}$ überzugehen scheint, rechts dagegen eine gerundete, scharfe Kante

bildet. Die Zone der Orthodiagonale ist oft windschief entwickelt. Ebenso häufig bilden sich Krystalle, die vorherrschend nach dem Prisma $m\{110\}$ und $\mu\{1\bar{1}0\}$ ausgebildet sind, mit schmalen Flächen von $a\{100\}$ und matten Flächen von $\frac{1}{3}\{430\}$, ohne bestimmte Endflächen, und zwar sind es durchwegs Zwillinge nach $a\{100\}$ [$c : \bar{c}$ (Spaltfl.) $= 69^0\,51{,}5'$, berechnet: $69^0\,52'$]. Einmal fand sich ein Krystall, der tafelig nach a entwickelt war und einerseits $\mu\{1\bar{1}0\}$, andererseits $\frac{1}{3}\{430\}$ zeigte.

Fig. 9.

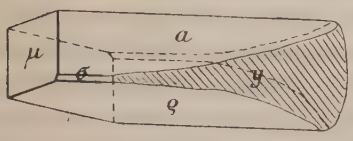
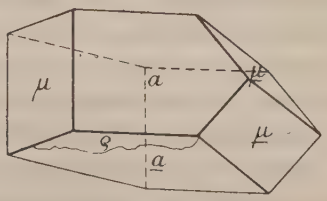
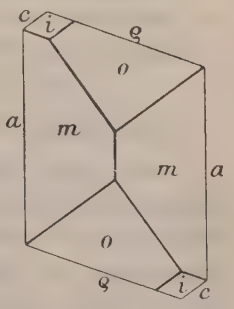


Fig. 10.



Aus einer Lösung, die viel Jodwasserstoff enthält, meist ebensolche Zwillinge nach $a\{100\}$, daneben auch große Krystalle, die oft der Combination eines rhombischen Prismas mit einem Bisphenoid sehr ähnlich sehen (Fig. 10), durch Spaltbarkeit und optische Verhältnisse sich aber als Zwillinge nach $c\{001\}$ erweisen. Die Fläche $b\{0\bar{1}0\}$ wurde nur an diesen Krystallen beobachtet.

Fig. 11.



Aus absolutem Alkohol die flächenreichsten Krystalle (Fig. 11) von sehr wechselndem Habitus und fast immer (äußerlich nicht sichtbar) Zwillinge nach $c\{001\}$, manchmal gleichzeitig nach $c\{001\}$ und $a\{100\}$. Neben meist gut entwickeltem $o\{11\bar{1}\}$ traten noch kleinere Flächen von $i\{11\bar{2}\}$ und $c\{001\}$ außer den schon oben genannten Flächen auf, und wahrscheinlich noch (wegen der versteckten Zwillingsbildung ist der sphenoidische Charakter schwer zu beobachten) $o'\{1\bar{1}\bar{1}\}$ und $i'\{1\bar{1}\bar{2}\}$.

		Berechnet:	Beobachtet:
	$m : a = (110) : (100)$	—	*46° 5′
(Spaltfl.)	$c : a = (001) : (100)$	—	*55 4
	$\varrho : a = (10\bar{1}) : (100)$	—	*69 56
	$\varrho : m = (10\bar{1}) : (110)$	76°14′	76 14
(Spaltfl.)	$c : m = (001) : (110)$	66 36	66 36
	$\varrho : o = (10\bar{1}) : (11\bar{1})$	46 4	45 54
	$o : m = (11\bar{1}) : (110)$	46 51	47 4
	$o : m = (\bar{1}11) : (110)$	69 17	69 15
	$o : a = (11\bar{1}) : (100)$	76 14	76 18

	Berechnet:	Beobachtet:
$i : a = (\bar{1}12) : (100)$	$= 81^0 42'$	$81^0 44'$
$i : c = (\bar{1}12) : (001)$	37 34	37 38
$i : m = (\bar{1}12) : (110)$	63 36	63 25
$a : o = (100) : (20\bar{1})$	34 59	27^0—33^0 ca.
$a : \zeta = (100) : (430)$	37 55	38^0 ca.

Die Basis c ist gegen a und ϱ nahezu gleich geneigt ($c : a = 55^0 4'$, $c : \varrho = 55^0 0'$), die Zone [010] zeigt also fast die Symmetrie einer rhombischen Prismenzone, noch mehr in den Zwillingen nach c. Eine krystallographische Aufstellung, welche diese Verhältnisse berücksichtigt hätte, verbot sich aber infolge der vollkommenen Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ und der fast ebenso vollkommenen nach $c\{001\}$, so daß als Elementarparallelepiped nur das rhombische Prisma mit schiefer Basis in Betracht kommen kann.

Ebene der optischen Axen $\{010\}$. Durch $a\{100\}$ erblickt man das Interferenzbild einer optischen Axe ca. 19^0 (scheinbar) geneigt zu $\perp \{100\}$ im stumpfen Winkel β, durch $\varrho\{10\bar{1}\}$ das der anderen, um etwa 33^0 (scheinbar) geneigt zu $\perp \{10\bar{1}\}$ im spitzen Winkel β. Bei Zwillingen nach c sieht man durch a oder ϱ das charakteristische Bild zweier nahe nebeneinander austretender optischer Axen. Geneigte Dispersion der Mittellinien. Starke Doppelbrechung.

An mehreren Spaltungsblättchen nach $c\{001\}$ (die Platten werden in der Flüssigkeit nach kurzer Zeit oberflächlich trübe) wurden in α-Monobromnaphtalin bei 25^0—26^0 C. folgende Werte für die Axenwinkel gefunden:

$$2E = 81^0 12' \ (Li), \quad 81^0 7' \ (Na), \quad 81^0 0' \ (Tl).$$

Spec. Gewicht 2,025.

Isomorphe Mischungen. Beim Bromid und Jodid konnte beim Erwärmen von Spaltungsstücken als auch beim Abkühlen der Schmelze keine weitere Modification aufgefunden werden, doch wurde durch Mischungsversuche die Mischbarkeit von Chlorid und Bromid, als auch von Bromid und Jodid nachgewiesen:

1. Chlorid und Bromid: Aus der alkoholischen Lösung gleicher Mengen zuerst reichliche Abscheidung kleiner trüber Krystalle, nach dem Abgießen große Krystalle vom Aussehen des Bromids; spec. Gewicht 1,390.

2. Bromid und Jodid: Aus der wässerigen Lösung krystallisierten:
   a) dünne Prismen vom Habitus des Jodids; spec. Gewicht 1,975;
   b) Krystalle, deren Winkelwerte mit denen des Bromids nahezu übereinstimmen; der Habitus ist, indem von der Zone [010] nur $a\{100\}$ und $\varrho\{10\bar{1}\}$ ausgebildet sind und eine scharfe Schneide bilden, abweichend von dem des Bromids. Spec. Gewicht 1,810.
   c) Habitus analog. Spec. Gewicht 1,742.
   d) - - - - 1,706.

b. Methyläthylamin.

Darstellung nach dem Verfahren von Hinsberg (Ann. d. Chem. **265**, 181) aus Benzolsulfosäurechlorid, Äthylamin und Jodmethyl. Die Endlaugen des Methyläthylammoniumbromids und -jodids enthielten noch etwas Äthylaminsalz, von dem zweifelhaft ist, ob es schon im ursprünglich dargestellten Amin enthalten war oder erst durch nachträgliche Zersetzung entstand (infolge des niederen Schmelzpunktes befinden sich die Salze bei Wasserbadtemperatur im Zustande des Schmelzflusses).

Methyläthylammoniumchlorid $NH_2(CH_3)(C_2H_5)Cl$.

Beschrieben von Hinsberg (Ann. d. Chem. **265**, 181), zerfließlich, äußerst leicht loslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Schmelzpunkt 126°—130°.

Ich erhielt beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkoholäther sehr dünne, stark perlmutterglänzende Blättchen, Löslichkeit wie oben, in Aceton mäßig löslich. Schmelzp. 126°—128° unter starker vorheriger Sinterung.

Analyse: I. 0,1933 g Chlorid gaben 0,2906 g $AgCl$ = 37,19% Cl.
II. 0,1518 g - - 0,2282 g $AgCl$ = 37,19% Cl.
Theoretischer Wert: 37,17% Cl.

Polymorphieverhältnisse. Bei den eigentlichen Krystallisationsversuchen wurden nur dünne Blätter von rectangulärem Umrisse erhalten. Aus dem Schmelzflusse bilden sich optisch isotrope Skelette, die aber fast momentan in ein Mosaik breiter Tafeln übergehen, die optisch einaxig, von negativer Doppelbrechung sind. Beim weiteren Abkühlen entsteht daraus ein kleinkrystallinisches doppeltbrechendes Aggregat.

Methyläthylammoniumbromid $NH_2(CH_3)(C_2H_5)Br$.

Das Salz ist stark zerfließlich, sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton.

Schmelzpunkt 85°—88° unter starker vorheriger Sinterung.

0,3151 g Bromid gaben 0,4237 g $AgBr$, dem entsprechen 57,22% Br (berechnet: 57,11).

Polymorphieverhältnisse. Aus absolutem Alkohol dünne rectanguläre Tafeln, die zwischen + Nicols parallele Auslöschung zeigen und bei gelindem Erwärmen blitzartig in eine zweite doppeltbrechende Modification sich umwandeln.

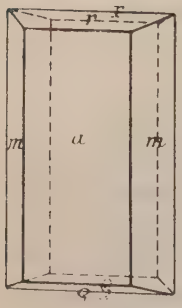
Aus dem Schmelzflusse krystallisiert zunächst eine optisch einaxige Modification, optischer Charakter negativ, in federförmigen Skeletten. Diese Modification geht beim Abkühlen sehr langsam über in große Mosaikplatten, welche optisch zweiaxig sind.

Methyläthylammoniumjodid $NH_2(CH_3)(C_2H_5)J$.

Aus absolutem Alkohol-Äther feine weiße Nadeln, zerfließlich, sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform. Schmelzp. 67° unter vorheriger Sinterung.

Zur Analyse wurden gemessene, klare Krystalle verwendet:
0,2166 g Jodid gaben 0,2719 g AgJ, dem entsprechen 67,84% J (ber. 67,91).

Fig. 12.



Krystallsystem: Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}3293 : 1 : 0{,}4110; \quad \beta = 91^0\,50'.$

Aus absolutem Alkohol bei langsamer Verdunstung schöne klare Krystalle vom Ansehen der Fig. 12: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, immer Zwillinge nach $a\{100\}$ ohne sichtbare einspringende Winkel, rhombisch hemimorphe Symmetrie vortäuschend.

Messung in der Winterkälte:

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110) =$	—	*53° 2′
$a : r = (100) : (101)$	—	*71 9
$a : \varrho = (100) : (10\bar{1})$	—	*74 30
$m : r = (110) : (101)$	78° 48′	78 48
$m : \varrho = (110) : (10\bar{1})$	80 45	80 44

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $a\{100\}$, deutlich nach $r\{101\}$.

Durch $a\{100\}$ erblickt man im monochromatischen Lichte die Interferenzfigur der zweiten Mittellinie $\perp a\{100\}$.

Spec. Gewicht 1,920.

Die klaren Splitter werden in der Schwebeflüssigkeit rasch trübe und schwerer.

Topische Parameter: $\chi = 7{,}4825, \quad \psi = 5{,}6290, \quad \omega = 2{,}3134,$
oder mit Rücksicht auf die nahen Beziehungen zum Äthylammoniumjodid:

$$\chi = 5{,}9474, \quad \psi = 4{,}4740, \quad \omega = 3{,}6777,$$

wenn r als $\{102\}$ und ϱ als $\{10\bar{2}\}$ angenommen werden, in welchem Falle $c = 0{,}8220$ wird.

c. Diäthylamin.

Kopp (Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 621) gab ein Verfahren an analog dem zur Darstellung des Dimethylamins. Nur ist der Weg hier etwas complicierter, weil das salzsaure Nitrosodiäthylanilin in Wasser leicht löslich ist, weshalb Kopp die freie Base und daraus das Sulfat herstellte. Einfacher fand ich es, auf die Isolierung des Nitrosodiäthylanilins überhaupt zu verzichten, indem ich das Reactionsproduct von Diäthylanilin, Salzsäure und Natriumnitrit mit Sodalösung neutralisierte, wobei das entwickelte Kohlendioxyd alle Stickoxyde aus der Lösung vertreibt. Das grün gefärbte Reactionsproduct wurde in einen Kolben mit verdünnter, heißer Natronlauge gegossen, das Diäthylamin am aufrechten Kühler überdestilliert und in Salzsäure aufgefangen. Ausbeute: 87%.

Diäthylammoniumchlorid $NH_2(C_2H_5)_2Cl$.

Wallach (Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 748 und Ann. d. Chem. **214**, 215) erhielt nicht zerfließliche Blättchen, Schmelzpunkt 215°—217°, Siedepunkt 320°—330°; Behrend (Ann. d. Chem. **222**, 119) erwähnt die Löslichkeit in Chloroform und Pinner

(Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1630), daß es in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich ist.

Ich erhielt aus Alkohol-Äther sehr dünne irisierende Blätter, die sich beim Filtrieren zu einer fast undurchdringlichen Decke zusammenlagern. Zerfließlichkeit gering, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform, sehr schwer in Aceton. Schmelzpunkt $223\frac{1}{2}^0$ unter geringer Sublimation.

Analyse: I. 0,1988 g Substanz lieferten 0,1979 g H_2O und 0,3188 CO_2.
II. 0,2022 g Salz gaben 24 ccm N bei $b = 721$ mm und $t = 19{,}5^0$.
III. 0,2297 g Chlorid gaben 0,3007 g $AgCl$.

Gefunden:	I.	II.	III.	Berechnet:
C	43,74	—	—	43,83
H	11,06	—	—	10,96
N	—	12,89	—	12,79
Cl	—	—	32,38	32,42

Polymorphieverhältnisse. Bei den Krystallisationsversuchen erhielt ich nur dünne, unregelmäßig begrenzte Blätter. Aus dem Schmelzflusse erstarren Skelette, die sich zu großen Platten vereinigen, welche optisch einaxig, mit negativer Doppelbrechung sind. Bei weiterem Abkühlen entsteht daraus ein kleinkrystallinisches Aggregat rectangulärer doppeltbrechender Blättchen, von denen aber wieder größere Gruppen gemeinsam auslöschen.

Diäthylammoniumbromid $NH_2(C_2H_5)_2Br$.

Schmelzpunkt $213\frac{1}{2}^0$.

Zerfließlichkeit sehr gering, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Methylalkohol, Methylacetat, mäßig in Aceton.

Analyse: I. 0,2265 g Substanz gaben 0,2608 g H_2O und 0,2590 g CO_2.
II. 0,2528 g Salz gaben 21,1 ccm N bei $b = 722$ mm und $t = 20^0$.
III. 0,2709 g Bromid gaben 0,3306 g $AgBr$.

Gefunden:	I.	II.	III.	Berechnet:
C	31,18	—	—	31,17
H	7,89	—	—	7,79
N	—	9,06	—	9,09
Br	—	—	51,93	51,95

Polymorphieverhältnisse. Trotz vielfacher Krystallisationsversuche wurden immer nur dünne Blätter erhalten, die dicksten ($\frac{1}{3}$ mm) aus gewöhnlichem Alkohol, meist unregelmäßig begrenzt, seltener mit rectangulärem Umrisse. Sie zeigen parallele Auslöschung und im Konoskop im monochromatischen Lichte das symmetrisch gelegene Interferenzbild der stumpfen Bisectrix.

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach der vorherrschenden Fläche. Von einer großen Anzahl von Splittern möglichst $\perp$ zur vorherrschenden Fläche zeigen einige das Interferenzbild einaxig positiver Krystalle, aber die stark

gefärbten Arme des Kreuzes deuten darauf hin, daß die Krystalle doch optisch zweiaxig sind, mit kleinem Axenwinkel.

Wahrscheinlich entspricht diese α-Modification der rhombisch krystallisierenden I. Modification des Diäthylammoniumjodids, so daß die vorherrschende Fläche {010} ist.

Erhitzt man ein dünnes Blättchen dieser α-Modification zwischen + Nicols so, daß es sich in Auslöschungsstellung befindet, dann tritt nach kurzer Zeit Aufhellung, bald darauf aber wieder Dunkelheit ein und zwar in allen Stellungen. Das Blättchen erweist sich im Konoskope als optisch einaxig mit negativer Doppelbrechung. Beim Abkühlen ist diese δ-Modification ziemlich lange beständig, geht dann über in die schwach doppeltbrechende, undeutlich rechtwinkelig lamellierte γ-Modification (homogen auslöschend, aber schief gegen die Auslöschungsrichtung der α-Modification) und diese blitzartig in ein rechtwinkeliges Gittersystem der stärker doppeltbrechenden β-Modification (sie löscht aus wie die α-Modification, wird also beim Erwärmen eines Krystallblättchens in Auslöschung übersehen). Die α-Modification erscheint meistens nimmer in der ursprünglichen Orientierung, sondern als eine Mosaik großer Platten, die langsam das Gittersystem der β-Modification aufzehren und häufig das scheinbare Interferenzbild optisch einaxiger Krystalle zeigen. Aus dem Schmelzflusse entsteht zunächst eine fünfte Modification in rhombischen doppeltbrechenden Skeletten, die aber sehr rasch in große Platten der δ-Modification übergehen. Die Umwandlung ist schon äußerlich, ohne Anwendung des Polarisationsmikroskopes, deutlich zu sehen und die bei der Umwandlung auftretende Volumveränderung verursacht oft einen deutlich wahrnehmbaren Knall.

Diäthylammoniumjodid $NH_2(C_2H_5)_2J$.

Aus Alkohol + Äthylacetat als blätterige, stark glänzende Masse erhältlich, nicht zerfließlich, in Alkohol, Chloroform, Aceton, Methylacetat sehr leicht löslich, in warmem Äthylacetat sehr schwer.

Schmelzp. 172° ohne Sublimation unter sehr geringer Braunfärbung.

Analyse: I. 0,2634 g Substanz lieferten 0,1437 g H_2O und 0,2310 g CO_2.
II. 0,2843 g Salz gaben 18,3 ccm N bei $b = 715$ mm und $t = 20°$.
III. 0,2537 g Jodid gaben 0,2962 g AgJ.

Gefunden:	I.	II.	III.	Berechnet:
C	23,92	—	—	23,88
H	6,06	—	—	5,97
N	—	6,92	—	6,97
J	—	—	63,10	63,18

I. Modification: Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}5154 : 1 : 0{,}4163.$$

Aus wässeriger Lösung bei constanter Temperatur von ca. 11° C. entstehen kurze pseudohexagonale Prismen (Fig. 13): $m\{110\}$, $b\{010\}$ mit $c\{001\}$, $o\{111\}$ und $r\{101\}$, meist etwas tafelig nach b entwickelt. Bei sehr langsamer Verdunstung einer Lösung, die Spuren von Äthylacetat enthielt, wurden Krystalle vom Aussehen der Fig. 14 erhalten, an welchen noch $q\{011\}$ ausgebildet war. Aus absolutem Alkohol der gleiche Habitus wie bei Fig. 14, nur ist $b\{010\}$ durch Vorherrschen von $m\{110\}$ und $q\{011\}$ gegenüber den Flächen von $o\{111\}$ mehr rectangulär entwickelt. Die Krystalle sind groß und die Flächen gut spiegelnd.

Fig. 13.

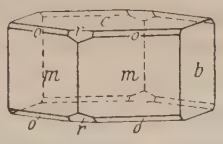
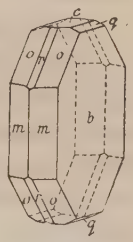


Fig. 14.



		Berechnet:	Beobachtet:
$m : b$	$= (110) : (010)$	—	*62°44′
$o : b$	$= (111) : (010)$	—	*72 4
$o : c$	$= (111) : (001)$	47°46′	47 45
$r : c$	$= (101) : (001)$	38 54	38 53
$r : m$	$= (101) : (110)$	56 4	56 3
$q : b$	$= (011) : (010)$	67 24	67 24
$q : m$	$= (011) : (110)$	79 52	79 52
$o : q$	$= (111) : (011)$	36 41	36 42
$r : q$	$= (101) : (011)$	44 4	43 59

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ sehr vollkommen, nach $c\{001\}$ ziemlich vollkommen, nach $a\{100\}$ unvollkommen.

Axenebene $= c\{001\}$. Erste Mittellinie $=$ Axe a. Infolge der leichten Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ war es schwer, gute Schliffe nach $a\{100\}$ zu erhalten, so daß der Axenwinkel nur mit geringerem Genauigkeitsgrade bestimmt werden konnte.

$2E = 49°20'$ (Li), $53°10'$ (Na), $55°$ (Tl), $66°$ ca. (blaues Glas).

Doppelbrechung stark, optischer Charakter +. Spec. Gewicht 1,758.

Die klaren Splitter werden in der Schwebeflüssigkeit sehr rasch oberflächlich trübe und schwerer. Unter zwölf Versuchen kommt obigem Werte die größte Wahrscheinlichkeit zu. Topische Parameter:

$$\chi = 4{,}1785, \quad \psi = 8{,}1074, \quad \omega = 3{,}3751.$$

II. und III. Modification. Die Krystalle der I. Modification werden schon in der warmen Hand trübe, bei 31° C. gehen sie über in eine II. Modification. Diese wird auch bei langsamer Abkühlung einer Lösung des Jodids in Alkohol und Äthylacetat von 55° bis 35° erhalten in breiten

Nadeln, die sich oft rechtwinkelig durchkreuzen. Sie zeigen parallele Auslöschung und Zwillingslamellen, die gegen die begrenzende Kante einen Winkel von etwa 50° bilden, sind optisch zweiaxig und wahrscheinlich rhombisch.

Der Übergang der I. in die II. Modification ist fast immer verbunden mit einer Zerreißung und Trübung, daher konnten weitere Modificationen nur aus dem Schmelzflusse erhalten werden. Es erscheinen zunächst rhombische Skelette, von denen es zweifelhaft ist, ob sie einer besonderen Modification entsprechen, sie schließen sich ohne deutlich wahrnehmbare Änderung zusammen zu einem Mosaik großer Platten, die optisch einaxig, negativ sind. Aus dieser III. Modification entsteht nach einiger Zeit rasch ein flaseriges, in einander verzahntes doppeltbrechendes Aggregat der II. und daraus sehr langsam ein unregelmäßig kleinkrystallinisches Aggregat der I. Modification.

III. Tertiäre Amine.

Zur Darstellung der tertiären Amine verwendete ich durchwegs die Methode der trockenen Destillation quaternärer Ammoniumbasen. Ausführung der Destillation in einem Claisenkolben im Ölbade bei 160°—170°. Die Ammoniumbasen wurden mit Hilfe von feuchtem Silberoxyd aus den Halogeniden gewonnen, die Lösungen durch Asbest filtriert und nur wenig eingedampft, weil mit Ausnahme des Tetramethylammoniumhydroxyds die concentrierten Lösungen der Tetraalkylammoniumhydroxyde schon bei Wasserbadtemperatur sich zu zersetzen beginnen. Die Destillation verläuft glatt und fast quantitativ, es beibt nur ein kleiner Rest von kohlensaurem Salz zurück.

a. Trimethylamin.

Darstellung nach dem Verfahren von Ernst Schmidt (Ann. d. Chem. **267**, 258) durch trockene Destillation von Tetramethylammoniumhydroxyd.

Trimethylammoniumchlorid $NH(CH_3)_3Cl$.

Die Zersetzungserscheinungen dieses Salzes wurden von Vincent (Bull. d. l. soc. chim. **30**, 187) studiert, er gibt den Schmelzpunkt zu 285° an.

Delépine (Ann. chim. [7] **8**, 451) fand als Schmelzpunkt 271°—275°; dabei zersetzt sich die Substanz.

Ich fand schon bei 200° eine geringe Sublimation, bei 270° schwache, bei 276° starke Sinterung. Zwischen 277° und 278° schmilzt die Substanz zu einer wasserklaren Flüssigkeit, zugleich tritt eine sehr lebhafte Gasentwickelung auf, welche das Tröpfchen des geschmolzenen Trimethylammoniumchlorids rasch nach oben treibt.

Das Salz ist zerfließlich, leicht löslich in Alkohol, mittelmäßig in Chloroform, schwer in Aceton. Habitus der Krystallisation nadelig.

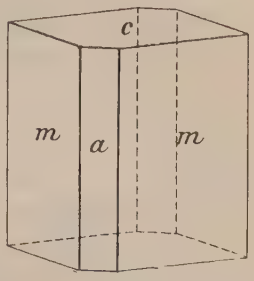
Analyse: I. 0,2539 g Substanz lieferten 0,2425 g H_2O und 0,3508 g CO_2.
II. 0,1893 g Salz gaben 25,9 ccm N bei $b = 718$ mm und $t = 23{,}5°$.
III. 0,2109 g Chlorid gaben 0,3164 g $AgCl$.

Gefunden:	I.	II.	III.	Berechnet:
C	37,68	—	—	37,70
H	10,61	—	—	10,47
N	—	14,51	—	14,66
Cl	—	—	37,11	37,17

I. Modification. Monoklin.

$$a : b : c = 0{,}8647 : 1 : ?;$$
$$\beta = 95^0\,54'.$$

Fig. 15.



Aus absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur große Krystalle der Combination $m\{110\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$ (Fig. 15), aus Wasser und Alkohol ebenso, nur ist dann a meist etwas breiter entwickelt.

Messung in der Winterkälte.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110)$	—	*40° 42′
$m : c = (110) : (001)$	—	*85 32
$a : c = (100) : (001)$	84° 6′	84 8

Die Flächen von a sind kleiner und matter als die von m entwickelt, daher wurde $m : c$ ausnahmsweise als Fundamentalwinkel genommen.

Vollkommene Spaltbarkeit nach $c\{001\}$. Axenebene $= \{010\}$.

Die eine optische Axe bildet mit der Normalen auf $c\{001\}$ einen scheinbaren Winkel von $60\frac{1}{2}^0$, die andere einen solchen von 46^0. Optischer Charakter +. Dispersion: $\varrho > v$. Doch ist ein normales Axenbild, das unsymmetrisch zur Mitte liegt und nur wenige Interferenzringe um die Axen, sonst das Weiß der höheren Ordnung zeigt, bei mäßig dicken Platten nur selten zu sehen, meist beobachtet man infolge der lamellaren Zwillingsbildung nach $c\{001\}$ ein Axenbild, bei dem beide Axen gleichweit von der Mitte entfernt sind, umgeben von wenigen breiten Interferenzringen, so daß hier die Mitte des Gesichtsfeldes noch lebhafte Farben zeigt. Auch vielfache lamellare Zwillingsbildung nach $m\{110\}$ kommt vor, wobei die Axenebenen einen Winkel von ca. 81^0 mit einander bilden.

Spec. Gewicht 1,056.

II. Modification. Ein Spaltungsblättchen nach $c\{001\}$ wird schon bei geringer Erwärmung zwischen + Nicols dunkel in allen Stellungen und zeigt das Axenbild der optisch einaxigen Krystalle mit positiver Doppelbrechung. Beim Abkühlen wird das Blättchen meist trübe und undurchsichtig. Beim Weitererhitzen bis zur Verflüchtigung bleibt die optisch einaxige Modification bestehen.

Trimethylammoniumbromid $NH(CH_3)_3Br$.

Die Zersetzungserscheinungen wurden von Vincent (Bull. d. l. soc. chim. **30**, 187) untersucht.

Die Zerfließlichkeit ist gering, in kaltem absolutem Alkohol ist das Salz nur mäßig löslich, sehr schwer in Chloroform und in Aceton. Bei 200° beginnt das Salz zu sublimieren und schmilzt bei 244° ohne merkliche Gasentwickelung.

Analyse: I. 0,2188 g Substanz gaben 0,1430 g H_2O und 0,2082 g CO_2.
II. 0,3100 g Substanz gaben 28,8 ccm N bei $b = 721$ mm und $t = 22°$.
III. 0,3227 g Bromid gaben 0,4331 g $AgBr$.

Gefunden:	I.	II.	III.	Berechnet:
C	25,95	—	—	25,72
H	7,26	—	—	7,14
N	—	9,97	—	10,00
Br	—	—	57,11	57,14

I. Modification. Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}6651 : 1 : 0{,}9139; \quad \beta = 117°9'.$$

Aus absolutem Alkohol in der Wärme die Combination Fig. 16: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, in der Kälte dieselben Formen mit $s\{10\bar{2}\}$, aber prismatisch nach der a-Axe (Fig. 17), seltener tafelförmig nach c (Fig. 18). Aus wässerigem Alkohol in der Wärme Krystalle von der Ausbildung Fig. 19 mit $q\{011\}$; in der Kälte dieselben Formen in der durch Fig. 20 und 21

Fig. 16.

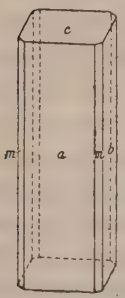


Fig. 17.

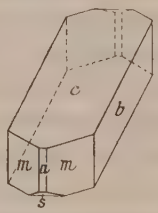


Fig. 18.

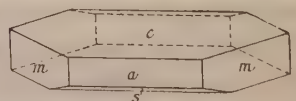


Fig. 19.

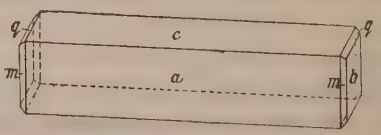


Fig. 20.

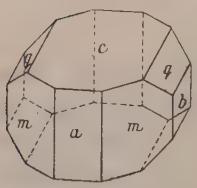


Fig. 21.

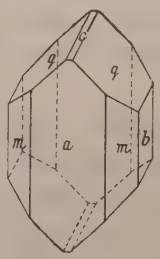


Fig. 22.

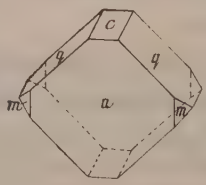
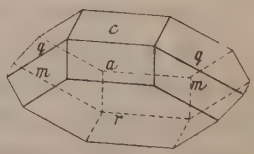


Fig. 23.



dargestellten Entwickelung, bei größerem Wassergehalte der Lösung verschwindet $b\{010\}$ und die Formen $a\{100\}$ und $q\{011\}$ werden die vorherrschenden (Fig. 22). Aus Wasser erhält man Combinationen mit $r\{10\bar{1}\}$, welches oft sogar vorherrscht (Fig. 23).

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001)$	—	*62° 51′
$m : a = (110) : (100)$	—	*30 37
$q : c = (011) : (001)$	—	*39 7
$m : c = (110) : (001)$	66° 53′	66 53
$q : a = (011) : (100)$	69 16	69 16
$q : m = (011) : (110)$	51 14	51 15
$r : a = (10\bar{1}) : (100)$	44 7	44 4
$s : c = (\bar{1}02) : (001)$	41 41	41 36
$r : q = (\bar{1}01) : (011)$	76 55	76 54

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ und $a\{100\}$ vollkommen, nach $c\{001\}$ und $m\{110\}$ ziemlich vollkommen. Doppelbrechung +, stark; Axenebene = $\{010\}$, erste Mittellinie im spitzen Winkel β, durch $c\{001\}$ erblickt man eine optische Axe, einen scheinbaren Winkel von $31\frac{1}{2}^0$ mit der Normalen auf c im spitzen Winkel β bildend.

$$2E = 50^0\,13'\ (Li),\quad 50^0\,26'\ (Na),\quad 50^0\,42'\ (Tl).$$

Spec. Gewicht 1,594.

Topische Axen: $\chi = 3{,}6206$, $\psi = 5{,}4436$, $\omega = 4{,}9750$.

II. Modification. Optisch einaxig, +. Sie entsteht bei etwa 175° aus der I. Modification als unregelmäßiges Aggregat. Beim Abkühlen aus dem Schmelzflusse in größeren Platten erhältlich, die beim Übergange in die I. Modification trübe werden.

Trimethylammoniumjodid $NH(CH_3)_3J$.

Delépine (Ann. chim. [7] **8**, 453) fand als Schmelzpunkt 260° (schmilzt nach ihm unter Braunfärbung).

Ich fand bei 200° geringe Sublimation, allmählich Braunfärbung, Sinterung bei 255°. Bei 263° schmilzt die Substanz ohne Gasentwickelung zu einer wasserklaren Flüssigkeit, von der nur der Meniskus schwach bräunlich gefärbt ist. Bei 251° ca. beginnt der hell gebliebene Teil zu erstarren, schmilzt aber beim Erwärmen nimmer bei 263° und ist selbst bei 290° noch fest, wird aber verflüssigt in dem Maße, als die Zersetzung fortschreitet.

Das Salz ist nicht zerfließlich, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Chloroform und Aceton.

Analyse: I. 0,2421 g Substanz lieferten 0,1205 g H_2O und 0,1713 g CO_2.
II. 0,3251 g Salz gaben 22,7 ccm N bei $b = 723{,}5$ mm und $t = 24^0$.
III. 0,2834 g Jodid gaben 0,3560 g AgJ.

Gefunden:	I.	II.	III.	Berechnet:
C	19,30	—	—	19,25
H	5,53	—	—	5,35
N	—	7,44	—	7,49
J	—	—	67,91	67,91

Krystallsystem: Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}6632 : 1 : 0{,}9426; \quad \beta = 118^0\,26'.$$

Aus 90—95%igem Alkohol in der Wärme erhält man langprismatische Krystalle vom Aussehen der Fig. 24: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, $s\{10\bar{2}\}$, bei langsamer Verdunstung bei ca. 11° Krystalle der Combination Fig. 25, an welchen b und s vorherrschen, $r\{10\bar{1}\}$ ist kleiner, $i\{11\bar{2}\}$ nur zuweilen als schmale Abstumpfung von $[bs]$ entwickelt. Daneben auch Krystalle

Fig. 24.

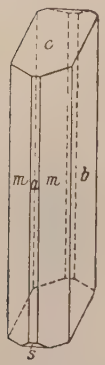


Fig. 25.

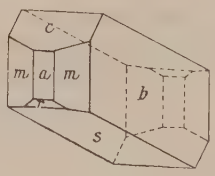
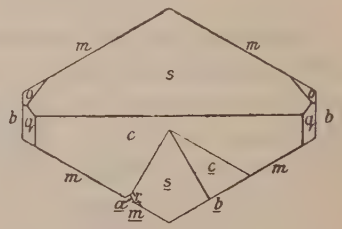


Fig. 26.



mit vorherrschendem c (wie Fig. 17 des Bromids). Bei derselben Temperatur entstehen aus Wasser pseudohexagonale Zwillinge nach $\{130\}$ (s. Fig. 26), an welchen die Flächen $m\,\underline{m}$ fast genau in eine Ebene fallen, oder solche nach $\{110\}$, an welchen dies genau der Fall ist; an diesen Krystallen treten außer $m\{110\}$ und $b\{010\}$ noch auf: $c\{100\}$, $s\{10\bar{2}\}$, diese beiden sehr stark gerundet und matt, ferner untergeordnet $q\{011\}$, $o\{11\bar{1}\}$ und $r\{10\bar{1}\}$. Endlich kommen auch Zwillinge nach $q\{011\}$ vor.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001) =$	—	*61° 34′
$m : b = (110) : (010)$	—	*59 45
$m : c = (110) : (001)$	65° 43′	65 43
$s : a = (10\bar{2}) : (100)$	—	*75 4
$s : m = (10\bar{2}) : (110)$	77 8	77 8
$q : b = (011) : (010)$	50 20⅔	50 20
$q : m = (011) : (110)$	50 21	50 21½
$q : a = (011) : (100)$	68 30	68 34
$r : a = (10\bar{1}) : (100)$	42 56	42 57
$r : m = (10\bar{1}) : (110)$	50 46	50 49
$i : b = (11\bar{2}) : (010)$	65 31	65 19
$i : a = (11\bar{2}) : (100)$	76 26	76 32
$i : m = (11\bar{2}) : (110)$	65 42	65 41
$i : m = (11\bar{2}) : (1\bar{1}0)$	89 39	89 36
$o : b = (11\bar{1}) : (010)$	57 18	57 18
$o : m = (11\bar{1}) : (110)$	36 27	36 23
$o : q = (\bar{1}11) : (011)$	59 32	59 32

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ vollkommen, nach $a\{100\}$, $m\{110\}$ und $c\{001\}$ ziemlich vollkommen.

Doppelbrechung +, stark. Axenebene $\{010\}$. Durch s das Interferenzbild der ersten Mittellinie nur wenig geneigt, Axenwinkel bestimmt an einem natürlichen Krystalle von der Ausbildung der Fig. 25.

$$2E = 53^0 9' \ (Li), \quad 53^0 51' \ (Na), \quad 54^0 51' \ (Tl).$$

Spec. Gewicht 1,924.

Topische Axen: $\chi = 3{,}7153$, $\psi = 5{,}6022$, $\omega = 5{,}1311$.

Beim Erhitzen von Spaltungsblättchen konnte keine zweite Modification aufgefunden werden. Beim Abkühlen der Schmelze (braun infolge Zersetzung) bilden sich zuerst doppeltbrechende Krystallskelette, die in der Schmelze schweben. Dann erstarrt der Rest der Schmelze zu einem kleinkrystallinischen doppeltbrechenden Aggregate. Eine eigentliche Umwandlung konnte nicht beobachtet werden.

b. Dimethyäthylamin.

Eine specielle Angabe zur Darstellung dieses Amins fand sich in der Literatur außer den allgemein üblichen Darstellungsmethoden tertiärer Amine nicht vor. Ich verwendete die Angabe von Kekulé (Lehrbuch **1**, 463), näher untersucht von Lossen (Ann. d. Chem. **181**, 384), daß bei der Destillation der Methyl und Äthyl enthaltenden Ammoniumhydroxyde Abspaltung einer Äthylgruppe stattfindet, um die Darstellung dieses Amins aus Dimethyldiäthylammoniumhydroxyd zu versuchen, da ich das Jodid dieser Base in großer Menge aus Dimethylamin dargestellt hatte. Die Destillation verläuft glatt, das Übergehende ist reines Dimethyläthylamin.

Da dieses Amin noch nicht näher untersucht ist, wurde es aus dem Chloride durch Destillation mit gebranntem Kalk und Trocknen des Destillats über Ätzkali wasserfrei dargestellt. Es bildet eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit, die ammoniakalisch, in verdünntem Zustande krebsartig riecht und bei 36°—37° siedet.

Dimethyläthylammoniumchlorid $NH(CH_3)_2(C_2H_5)Cl$.

Schmelzpunkt 221°—222°.

Das Salz ist stark zerfließlich, in Alkohol und Chloroform sehr leicht, in Aceton schwer löslich.

Analyse: I. 0,2634 g Chlorid gaben 0,3448 g $AgCl$ = 32,38 % Cl.
II. 0,1911 g - - 0,2503 g $AgCl$ = 32,40 % Cl.
Theoretischer Wert: 32,42 % Cl.

I. Modification: Rhombisch.

Bei langsamer Verdunstung der absolut alkoholischen Lösung lange dünne Prismen von paralleler Auslöschung mit schlecht entwickelten Flächen. Deutliche Spaltbarkeit in der Prismenzone ($\{100\}$ und $\{010\}$?) und nach $c\{001\}$. Durch Spaltungsblättchen der letzteren Art erblickt man das Interferenzbild der optisch zweiaxigen Krystalle, Axenwinkel sehr groß (100°—110° scheinbar), optischer Charakter +, Dispersion $\varrho > v$. Manchmal

auch zwei Axenebenen, die einen Winkel von ungefähr 80° mit einander einschließen: Zwillinge nach einem Prisma.

II. (und III. ?) Modification. Eine prismatische Nadel der I. Modification in Auslöschungsstellung erhitzt, bleibt bis zum Schmelzen unverändert. Spaltungsblättchen nach der Basis, die zwischen + Nicols lebhafte Interferenzfarben zeigen, werden beim Erwärmen gleichmäßig hell, beim Abkühlen wieder gefärbt. Ob sie bei höherer Temperatur dunkel werden, konnte wegen der starken Zerfließlichkeit nicht beobachtet werden.

Aus dem Schmelzflusse bilden sich Skelette, die sich zu Mosaikplatten einer optisch einaxigen, positiv doppeltbrechenden Modification vereinigen. Beim Abkühlen entstehen daraus Lamellen, welche nahezu rechtwinkelig zu einander verlaufen (rhomboëdrisches Ansehen) oder flaserig und gebogen sind. Einige Beobachtungen sprechen dafür, daß diese Modification auch optisch einaxig, +, sei. Eine weitere Umwandlung in die I. Modification war nicht zu sehen, doch ist die I. rhombische Modification als solche sicher nachgewiesen und daher die Wahrscheinlichkeit für Trimorphie größer als für Dimorphie, um so mehr als weitgehende Analogie mit dem sicher trimorphen Bromid herrscht.

Dimethyläthylammoniumbromid $NH(CH_3)_2(C_2H_5)Br$.

Schmelzpunkt 196°—197°

(schmilzt unter sehr geringer Sublimation und starker vorheriger Sinterung.)

Das Salz ist zerfließlich, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform, schwerer in Aceton.

Analyse: I. 0,2418 g Bromid gaben 0,2952 g $AgBr$ = 51,95 % Br.
II. 0,2158 g - - 0,2633 g $AgBr$ = 51,92 % Br.
Theoretischer Wert: 51,95 % Br.

I. Modification: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}8376 : 1 : ?.$$

Bei langsamer Verdunstung oder beim Abkühlen alkoholischer Lösungen immer nur dünne, langgestreckte, rhombische Prismen $m\{110\}$ mit vorherrschendem $b\{010\}$ und untergeordnetem $a\{100\}$.

$$b : m = (010) : (110) = 50° 3'.$$

Häufig Zwillinge nach $m\{110\}$. Endflächen fehlen meist, nur selten eine Fläche, die aber infolge der Zerfließlichkeit und der Zwillingsbildung nicht sicher bestimmt werden konnte, am wahrscheinlichsten jedoch einem Makrodoma entspricht ($b : x = 62° 40'$).

Vollkommene Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ und $b\{010\}$, weniger vollkommen nach $c\{001\}$. Durch Spaltungsblättchen der letzteren Art Axenbild.

Axenebene = $\{010\}$, Axenwinkel ca. 94°, Dispersion $\varrho > v$, optischer Charakter +.

Spec. Gewicht 1,386.

II. und III. Modification. Eine prismatische Nadel der I. Modification zeigt beim Erwärmen keine Veränderung, ein Spaltungsblättchen nach der Basis so gestellt, daß es lebhafte Interferenzfarben zeigt, geht bei mäßigem Erwärmen in eine II. stärker doppeltbrechende (Weiß der höheren Ordnung!) Modification über, bei weiterem Erwärmen wird das Blättchen zwischen + Nicols in allen Stellungen dunkel und zeigt im Konoskop das Interferenzbild der optisch einaxigen Krystalle, Doppelbrechung +. Beim Abkühlen entsteht die zweite Modification in Form von nahezu rechtwinkelig sich kreuzenden Lamellen. Beim Abkühlen der Schmelze verhält sich das Bromid genau wie das Chlorid.

Dimethyläthylammoniumjodid $NH(CH_3)_2(C_2H_5)J$.

Das Salz schmilzt bei 108°—109° unter vorheriger Sinterung zu einer wasserklaren Flüssigkeit. Es ist zerfließlich, in Alkohol, Chloroform, Aceton sehr leicht löslich. Umkrystallisiert aus Alkohol und Äthylacetat.

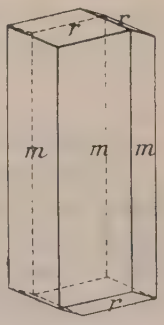
Analyse: I. 0,2965 g Jodid gaben 0,3465 g AgJ = 63,16% J.
II. 0,3752 g " " 0,4386 g AgJ = 63,17% J.
Theoretischer Wert: 63,18% J.

I. Modification: Trigonal (skalenoëdrisch ?).

$$a : c = 1 : 0{,}3465; \quad \alpha = 116°15'.$$

Aus alkoholischer Lösung immer nur feine Nadeln, aus wässeriger Lösung bei Zimmertemperatur dicke hexagonale Prismen, oft viele cm lang und wasserklar, aber nur selten gute rhomboëdrische Endflächen zeigend (Fig. 27).

Fig. 27.



$$m : r = \{10\bar{1}\} : \{100\} = 71°14'.$$

Vollkommene Spaltbarkeit nach m, deutlich nach c.

Optisch einaxig, Doppelbrechung +, mittelstark.

Spec. Gewicht 1,697.

Die Splitter werden in der Schwebeflüssigkeit rasch trübe und schwerer.

II. Modification. Spaltungsblättchen der I. Modification gehen bei gelindem Erwärmen über in ein doppeltbrechendes Aggregat der II. Modification. Aus dem Schmelzflusse bilden sich kleine rechtwinkelige Skelette, die zu großen Mosaikplatten sich vereinigen. Diese sind optisch einaxig, Doppelbrechung +. Beim Abkühlen entstehen daraus fiederförmige Büschel, zugleich wird durch viele auftretende Sprünge das Präparat trübe. Eine weitere Umwandlung konnte nicht beobachtet werden.

c. Diäthylmethylamin.

Dargestellt nach dem Verfahren von Lossen (Ann. d. Chem. **181**, 378) durch trockene Destillation von Triäthylmethylammoniumhydroxyd resp. der concentrierten Lösung desselben.

Diäthylmethylammoniumchlorid $NH(CH_3)(C_2H_5)_2Cl$.

Passon (Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1681) erhielt sehr stark zerfließliche, farnartig gezeichnete Blätter.

Der Habitus meiner Krystallisationen war dagegen immer ein nadeliger. Das stark zerfließliche Salz löst sich in Alkohol, Chloroform sehr leicht, in Aceton mäßig.

Schmelzpunkt $178\frac{1}{2}^0$ unter geringer Sinterung.

Analyse: I. 0,2190 g Chlorid gaben 0,2540 g $AgCl$ = 28,69 % Cl.
II. 0,1829 g - - 0,2120 g $AgCl$ = 28,68 % Cl.
Theoretischer Wert: 28,75 %.

Bei den Krystallisationsversuchen erhielt ich nur sehr feine Nadeln. Aus dem Schmelzflusse erstarrt es in Büscheln fast paralleler Nadeln (undulöse Auslöschung), optisch zweiaxig, parallele Auslöschung, also vermutlich rhombisch.

Diäthylmethylammoniumbromid $NH(CH_3)(C_2H_5)_2Br$.

Schmelzpunkt 169°, geringe Sublimation.

Stark zerfließliches Salz, sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, löslich in Aceton.

Analyse: I. 0,2548 g Bromid gaben 0,2851 g $AgBr$ = 47,61 % Br.
II. 0,1981 g - - 0,2218 g $AgBr$ = 47,64 % Br.
Theoretischer Wert: 47,62 %.

I. Modification: Rhombisch.

Bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung sehr lange, breite Nadeln ohne deutliche Endflächen. Parallele Auslöschung, gute Spaltbarkeit senkrecht zur prismatischen Zone. Solche Blättchen zeigen das Axenbild der optisch zweiaxigen Krystalle, scheinbarer Axenwinkel circa 47°, optischer Charakter +, Dispersion $\varrho < v$.

II. Modification. Aus dem Schmelzflusse rhombische Skelette, rasch zu breiten Platten verschmelzend, welche optisch einaxig mit positiver Doppelbrechung sind. Eine Umwandlung in die erste Modification konnte jedoch nicht wahrgenommen werden.

Diäthylmethylammoniumjodid $NH(CH_3)(C_2H_5)_2J$.

Schmelzpunkt 115°—118°.

Zerfließlich, in Alkohol, Chloroform, Aceton leicht löslich, in Äthylacetat mäßig löslich.

Alkoholische Lösungen geben auf Zusatz von Äther nur ein Öl, daher wurde umkrystallisiert aus einem Gemenge von Alkohol, Äthylacetat unter

Zusatz von absolutem Äther, wobei das Salz in rein weißen Nadeln ausfällt.

Analyse: I. 0,3482 g Jodid gaben 0,3804 g AgJ = 58,99% J.
II. 0,2905 g - - 0,3169 g AgJ = 58,95% J.
Theoretischer Wert: 59,07%.

Krystallsystem: Hexagonal (?).

Bei langsamer Verdunstung der Lösung in absolutem Alkohol bedeckt sich die Lösung mit einer Krystallhaut und auf dem Grunde scheidet sich ein Krystallsand ab, der in Canadabalsam eingebettet sich als optisch einaxig, +, erweist. Der Umriß derjenigen Körner, die ein Axenbild zeigen, ist ein gerundet hexagonaler. Bei sehr langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung bildet sich eine bis 1 mm dicke, klare Kruste, die aus einem großkrystallinischen Aggregate optisch einaxiger, positiv doppeltbrechender Platten besteht. Sehr ductil, so daß Spaltbarkeit nicht aufgefunden werden konnte. Spec. Gewicht circa 1,520, die Splitter werden rasch trübe und schwerer.

Aus warmem Äthylacetat dünne Nadeln von paralleler Auslöschung.

Aus dem Schmelzflusse Skelette, die rasch ein Mosaik bilden, das optisch einaxig, +, ist. Beim Abkühlen keine weitere Modification zu beobachten, also wohl identisch mit der aus Lösungen erhaltenen Modification.

d. Triäthylamin.

Darstellung nach dem Verfahren von Hofmann (Ann. d. Chem. **78**, 263) durch trockene Destillation von Tetraäthylammoniumhydroxyd, resp. der concentrierten Lösung.

Triäthylammoniumchlorid $NH(C_2H_5)_3Cl$.

Das Salz ist nicht zerfließlich, löslich in Alkohol, leichter löslich noch in Chloroform, in Aceton sehr schwer löslich. Bei 245° beginnt das Salz zu sublimieren und zu sintern, bei 253°—254° schmilzt es unter starker Gasentwickelung, in den oberen Teilen des Röhrchens setzen sich dabei radiale Büschel feiner Nädelchen ab.

Analyse: I. 0,2093 g Substanz lieferten 0,2222 g H_2O und 0,4024 g CO_2.
II. 0,2090 g Salz gaben 20,4 ccm N bei b = 721 mm und t = 24°.
III. 0,2553 g Chlorid gaben 0,2662 g $AgCl$.

Gefunden:	I.	II.	III.	Berechnet:
C	52,43	—	—	52,36
H	11,80	—	—	11,64
N	—	10,37	—	10,18
Cl	—	—	25,80	25,82

Krystallsystem: Dihexagonal (oder hexagonal) pyramidal.

$$a : c = 1 : 0{,}8451.$$

Aus kalter alkoholischer Lösung entstehen bei langsamer Verdunstung Krystalle der Combination (Fig. 28): $o\{10\bar{1}1\}$, $m\{10\bar{1}0\}$, $c'\{000\bar{1}\}$, aus warmer Lösung solche von prismatischer Ausbildung (Fig. 29), am unteren Ende $p\{11\bar{2}1\}$, mit matten gekrümmten und parallel pm gestreiften Flächen, und untergeordnet $\omega\{10\bar{1}1\}$.

Fig. 28.

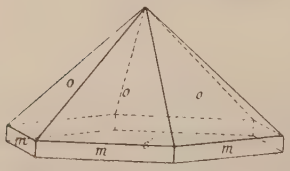
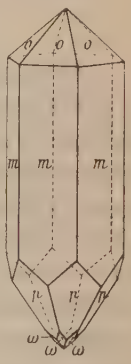


Fig. 29.



	Berechnet:	Beobachtet:
$o : m = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}0) =$	—	*45°42′
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	40°53′	40 53

Spaltbarkeit nach $m\{10\bar{1}0\}$ vollkommen, nach $c\{0001\}$ ziemlich vollkommen.

Doppelbrechung +, von mittlerer Stärke.

Der analog-elektrische Pol der Hauptaxe ist der in den Figuren untere.

Spec. Gewicht 1,073.

Topische Parameter: $\chi = 6{,}1593$, $\omega = 5{,}2052$.

Triäthylammoniumbromid $NH(C_2H_5)_3Br$.

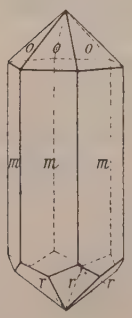
Garzino (Jahresber. d. Fortschr. d. Chem. 1889, 1327) fand den Schmelzpunkt 224°—250°.

Das Salz ist nicht zerfließlich, beginnt bei 225° zu sublimieren, bei 242° zu sintern und schmilzt bei 248° unter sehr geringer Gasentwicklung zu einer wasserklaren Flüssigkeit. Löslich in Alkohol, Chloroform, sehr schwer in Aceton.

Analyse: I. 0,2159 g Substanz lieferten 0,1743 g H_2O und 0,3144 g CO_2.
II. 0,3105 g Salz gaben 22,9 ccm N bei $b = 723$ mm und $t = 26°$.
III. 0,2879 g Bromid gaben 0,2976 g $AgBr$.

Gefunden:	I.	II.	III.	Berechnet:
C	39,71	—	—	39,56
H	8,97	—	—	8,79
N	—	7,77	—	7,69
Br	—	—	43,99	43,96

Fig. 30.



Krystallsystem: Dihexagonal (oder hexagonal) pyramidal.

$a : c = 1 : 0{,}8746$.

Aus alkoholischer Lösung in der Kälte hexagonale Täfelchen, begrenzt von $m\{10\bar{1}0\}$ und einzelnen Flächen von $a\{11\bar{2}0\}$, oben $c\{0001\}$ eben und glänzend, unten eine flache Pyramide sehr stark gestreift; in der Wärme dünne Nadeln. Aus kaltem wässerigem Alkohol Krystalle der Combination Fig. 30: $m\{10\bar{1}0\}$, $o\{10\bar{1}1\}$, $r\{11\bar{2}2\}$, letzteres gerundet und nach den Polkanten gestreift. Häufig Zwillinge nach $c\{0001\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : m = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}0)$ =	—	*44°43′
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	41°37′	41 36
$r : m = (11\bar{2}\bar{2}) : (10\bar{1}0)$	55 14	55 50 ca.

Spaltbar nach $c\{0001\}$ vollkommen, nach $m\{10\bar{1}0\}$ ziemlich vollkommen.

Doppelbrechung +. Spec. Gewicht 1,322.

Topische Parameter: $\chi = 6{,}2361$; $\omega = 5{,}4541$.

Triäthylammoniumjodid $NH(C_2H_5)_3J$.

Das Salz ist nicht zerfließlich, leicht löslich in Alkohol, Aceton, sehr leicht in Chloroform. Schmelzpunkt 181°; unter geringer vorheriger Sinterung und Sublimation zu schwach gelblich gefärbter Flüssigkeit schmelzend.

Analyse: I. 0,2001 g Substanz lieferten 0,1296 g H_2O und 0,2321 g CO_2.
II. 0,2769 g Salz gaben 16,7 ccm N bei $b = 723$ mm und $t = 24°$.
III. 0,2388 g Jodid gaben 0,2447 g AgJ.

Gefunden:	I.	II.	III.	Berechnet:
C	31,63	—	—	31,44
H	7,20	—	—	6,99
N	—	6,42	—	6,11
J	—	—	55,38	55,46

Krystallsystem: Hexagonal.

Bei sehr vielen Krystallisationsversuchen immer nur dünne hexagonale Prismen mit matter Basis oder unbestimmter Endigung. Nur einmal erhielt ich aus wässeriger Lösung dickere Prismen mit Andeutung von Pyramiden zweiter Art.

Vollkommene Spaltbarkeit nach $c\{0001\}$, weniger vollkommen nach $m\{10\bar{1}0\}$.

Optisch einaxig, Doppelbrechung +. Das spec. Gewicht ist kaum zu bestimmen, denn die klaren Splitter bedecken sich in der Schwebeflüssigkeit fast momentan mit feinen Tröpfchen und werden schwerer. Wahrscheinlichster Wert: $s = 1{,}456$.

Mischungen von Bromid und Jodid. Sie wurden unternommen, um vielleicht auf indirectem Wege die krystallographischen Constanten des Jodids zu finden.

Bei der langsamen Verdunstung einer wässerig-alkoholischen Lösung gleicher Mengen krystallisierten:

1. Kurzprismatische Krystalle vom Charakter des Bromids, an einem Ende $r\{11\bar{2}2\}$ sehr stark gestreift, am anderen vertiefte Flächen, die einer Pyramide erster Art entsprechen. $s = 1{,}350$.

2. Langprismatische Krystalle vom Bromidcharakter, am einen Ende r, am anderen die stark gerundete, etwas vertiefte Basis zeigend. $s = 1{,}355$.

3. Lange Nadeln, Prisma mit matter Basis = Jodidcharakter. $s = 1{,}366$.

4. Bei den Krystallisationen hatten sich Krusten gebildet, alles wurde gelöst und gab wieder eine Abscheidung vom Charakter des Jodids. $s = 1{,}373$.

Quaternäre Ammoniumbasen.

Gemeinsam für die Halogenide dieser Basen ist die geringe Löslichkeit in alkalischer Flüssigkeit, weshalb sie auf Zusatz von starker Kalilauge zur wässerigen Lösung in krystallinischer, meist aber öliger Form sich abscheiden. Ferner ist bei der Darstellung der Chloride und Bromide aus den Jodiden mit dem entsprechenden Silberhalogenid zu beachten, daß die concentrierte wässerige Lösung der Salze etwas Halogensilber gelöst enthält, das aber beim Verdünnen flockig ausfällt.

a. Tetramethylammoniumhalogenide.

Sie wurden von C. A. F. Kahlbaum bezogen.

Tetramethylammoniumchlorid $N(CH_3)_4Cl$.

Lawson und Collie (Journal of the chem. soc. **53**, 627): Zerfließlich, bei 360° Zersetzung in $N(CH_3)_3$ und CH_3Cl.

Schabus (Ann. d. Chem. **99**, 20) hielt das Salz für kubisch, isomorph mit Salmiak, Lehmann (Zeitschr. f. Kr. 1885, **10**, 338 (3), Taf. X, Fig. 10. S. auch O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1888, **1**, 539) erhielt aus heißer wässeriger Lösung würfelartige Kryställchen, zu salmiakähnlichen Skeletten vereinigt, beim Abkühlen monokline Krystalle eines Hydrates (?), welche die ersteren aufzehren. Auf Krystallen des Jodides wächst das Chlorid parallel fort.

Das Salz ist stark zerfließlich, löslich in Alkohol, sehr schwer in Aceton, fast unlöslich in Chloroform. Beginn der Zersetzung bei 230°, bei 280° verflüchtigt es sich rasch bis auf einen kleinen kohligen Rest.

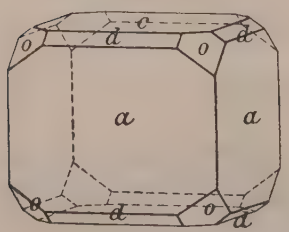
0,2298 g Chlorid gaben 0,3000 g $AgCl$, dem entsprechen 32,30% Cl (ber.: 32,42).

I. Modification: Ditetragonal bipyramidal.

$$a : c = 1 : 0{,}7107.$$

Aus kalt gesättigter wässeriger Lösung feine fiederförmige Skelette, jedenfalls dem von Lehmann beobachteten Hydrat entsprechend.

Fig. 31.



Bei Verdunstung der Lösung in gewöhnlichem Alkohol nur dünne Krusten, aus warmem absoluten Alkohol würfelartige Krystalle mit vertieften Flächen, aus kaltem absoluten Alkohol dagegen Krystalle vom Ansehen der Fig. 31: $a\{100\}$ und $c\{001\}$ vorherrschend, $o\{111\}$ und $d\{101\}$ in wechselnder Größe.

Bei sehr großer Kälte gelang es mir, an einem vorzüglich spiegelnden Krystalle die Zonen $a : o$ zu messen, ohne daß die Reflexe schlechter wurden. Die anderen Winkelwerte wurden unter ungünstigeren Verhältnissen ermittelt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : o = (100) : (111) =$	—	*59°55′
$c : o = (001) : (111)$	45° 9′	45 7
$a : d = (100) : (101)$	54 36	54 25

Spaltbarkeit deutlich nach $a\{100\}$ und $c\{001\}$.

Doppelbrechung negativ. Spec. Gewicht 1,169.

Topische Parameter: $\psi = 5{,}0906$, $\omega = 3{,}6177$.

II. Modification: Spaltungsblättchen nach $c\{001\}$ (dunkel zwischen + Nicols) gehen bei höherer Temperatur über in ein doppeltbrechendes Aggregat.

Tetramethylammoniumbromid $N(CH_3)_4Br$.

Lawson, Collie (Journ. of the chem. soc. **63**, 625): Sublimation oberhalb 360°.

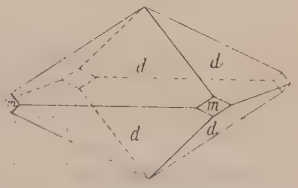
Ich fand, daß die Zersetzung schon bei 230° beginnt. Das Salz ist nicht zerfließlich, in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol, ebenso in Aceton selbst in der Wärme sehr schwer löslich, unlöslich in Chloroform.

0,2624 g Bromid gaben 0,3192 g $AgBr$, dem entsprechen 51,82% Br (ber. 51,95).

Krystallsystem: Ditetragonal bipyramidal.

$$a : c = 1 : 0{,}7131.$$

Fig. 32.



Aus Wasser bei langsamer Verdunstung Bipyramiden $d\{101\}$, zuweilen mit $m\{110\}$, Fig. 32; aus warmem Alkohol rechtwinklige Krystallskelette, aus parallelen Bipyramiden zusammengesetzt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$d : d' = (101) : (\bar{1}01) =$	—	*70°59′
$d : d = (101) : (011)$	48°28′	48 27

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ und $c\{001\}$ ziemlich vollkommen, nach $d\{101\}$ deutlich.

Doppelbrechung negativ, schwach. Spec. Gewicht 1,560.

Topische Parameter: $\psi = 5{,}1741$, $\omega = 3{,}6897$.

Tetramethylammoniumjodid $N(CH_3)_4J$.

Beschrieben von Hofmann (Ann. d. Chem. **99**, 17): Bitter schmeckend, fast unlöslich in absolutem Alkohol, wenig löslich in alkalischer Flüssigkeit.

Das Salz ist in Wasser nur mäßig löslich, sehr schwer in Aceton, unlöslich in Chloroform. Die Zersetzung beginnt bei 230°.

0,3105 g Jodid gaben 0,3624 g AgJ, dem entsprechen 63,08% J (ber.: 63,18).

Krystallsystem: Ditetragonal bipyramidal.

$$a : c = 1 : 0{,}7223 \quad \text{Slavík.}$$

Slavík (Zeitschr. f. Kr. 1902, **36**, 273) erhielt aus warmer wässeriger

Lösung bei sehr langsamer Abkühlung Krystalle der Combination Fig. 33: $a\{100\}$, $o\{111\}$, selten und untergeordnet $m\{110\}$ und $d\{101\}$. Schabus (Ann. d. Chem. 1856, **99**, 20) beobachtete ebenfalls die Combination $\{100\}$ $\{111\}$. Desgleichen erhielt ich sie aus warmem Alkohol. Aus wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur bekam ich die dem Rhombendodekaëder ähnliche Form Fig. 34, etwas tafelig nach Flächen von a oder o, manchmal auch nach einer Kante $[111, \bar{1}\bar{1}1]$ horizontal prismatisch ausgebildet.

Fig. 33.

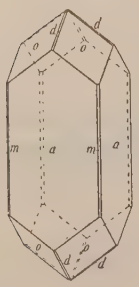
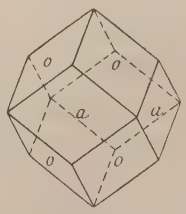


Fig. 34.



Lehmann (diese Zeitschr. 1885, **10**, 338, 3) beobachtete mikroskopische, würfelähnliche Krystalle $a\{100\}$, $c\{001\}$ mit oder ohne $o\{111\}$. Aus Lösungen mit $N(CH_3)_4Cl$ scheidet sich zuerst das Jodid in prismatischen Krystallen $\{100\}$ $\{001\}$ ab, an welche sich dann die Skelette des Chlorids in paralleler Stellung anlagern (Lehmann, l. c. 338).

	Berechnet:	Beobachtet:	
		Slavík	Schabus
$o:a = (111):(100) =$	—	59°39′	59°40′
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	60°42′	60 41	60 42
$o:m = (111):(110)$	44 23½	44 18	44 24

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ und $c\{001\}$ vollkommen, nach $d\{101\}$ deutlich.

Doppelbrechung negativ, schwach. Spec. Gewicht 1,835 Slavík, 1,838—1,844 Schröder (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, **12**, 561).

Topische Parameter: $\psi = 5{,}3328$, $\omega = 3{,}8519$ Slavík.

b. Trimethyläthylammoniumhalogenide.

Trimethyläthylammoniumjodid wurde hergestellt durch gelindes Erwärmen einer wässerigen Lösung von Trimethylamin mit überschüssigem Jodäthyl im geschlossenen Rohre.

Trimethyläthylammoniumchlorid $N(CH_3)_3(C_2H_5)Cl$.

Die wässerige Lösung wurde auf dem Wasserbade so weit als möglich eingedampft, das beim Abkühlen der öligen, concentrierten Lösung sich ausscheidende Chlorid abgenutscht, im Exsiccator getrocknet und aus absolutem Alkohol und Äther umkrystallisiert. Das Salz ist sehr stark zerfließlich, sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, in Aceton fast unlöslich.

Analyse: I. 0,2218 g Chlorid gaben 0,2573 g $AgCl$ = 28,70% Cl.
II. 0,2310 g - - 0,2678 g $AgCl$ = 28,68% Cl.
Theoretischer Wert: 28,75% Cl.

I. Modification: Rhombisch (?). Bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung meist nur Krusten und sehr schlecht ausgebildete, anscheinend rhombische Krystalle von rectangulärem Umriß oder prismatisch mit allmählichem Übergange in Pyramiden. Optisch zweiaxig, Dispersion $\varrho > v$, Axenwinkel sehr groß.

II. Modification: Kubisch. Bei gelindem Erwärmen werden Krystalle der I. Modification optisch isotrop, beim Abkühlen wieder doppeltbrechend unter Trübung.

Trimethyläthylammoniumbromid $N(CH_3)_3(C_2H_5)Br$.

Zerfließlich, doch kann die wässerige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft werden. Das Salz ist sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aceton. Interessant ist das Verhalten gegen Chloroform: in der Kälte ist das Salz sehr schwer löslich, in der Wärme bildet sich eine sehr concentrierte Lösung, die sich im überschüssigen Chloroform nur sehr wenig löst und beim Schütteln eine Emulsion feiner Tröpfchen bildet. Beim Abkühlen wird diese Emulsion zunächst klar (Maximum der Löslichkeit), dann krystallisiert bei weiterem Abkühlen aus der klaren Lösung eine reichliche Menge feiner Blättchen.

Analyse: I. 0,2977 g Bromid gaben 0,3330 g $AgBr$ = 47,60 % Br.
II. 0,1967 g - - 0,2202 g $AgBr$ = 47,64 % Br.
Theoretischer Wert: 47,62 % Br.

I. Modification: Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 1{,}0627 : 1 : 0{,}6484.$$

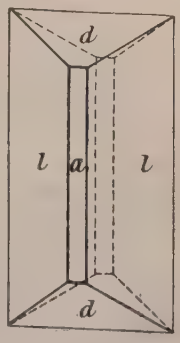


Fig. 35.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $l\{210\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $d\{201\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$.

Bei langsamer Verdunstung der absoluten alkoholischen Lösung Krystalle vom Ansehen der Fig. 35: l, d, a, meist aber noch kleine Flächen von m, b, etwas weniger häufig o und q (Fig. 36 des Jodids).

Messung in der Winterkälte.

		Berechnet:	Beobachtet:
$a : l$	$= (100) : (210)$	—	*27°59′
$d : l$	$= (201) : (210)$	—	*46 55
$m : l$	$= (110) : (210)$	18°45′	18 44
$a : d$	$= (100) : (201)$	39 20	39 22
$d : m$	$= (201) : (110)$	57 59	58 2
$b : q$	$= (010) : (011)$	57 3	57 1
$q : m$	$= (011) : (110)$	66 40	66 43
$q : o$	$= (011) : (111)$	27 7	26 56

		Berechnet:	Beobachtet:
$m : o$	$= (110) : (111)$	$= 48^0 19'$	$48^0 21'$
$o : b$	$= (111) : (010)$	$61\ \ 1$	$61\ \ 5$
$q : l$	$= (011) : (210)$	$75\ 13$	$75\ \ 8$

Spaltbarkeit unvollkommen nach $b\{010\}$ und $a\{100\}$.

Axenebene $c\{001\}$, erste Mittellinie a-Axe. Scheinbarer Axenwinkel circa 69^0, Dispersion $\varrho > v$.

Doppelbrechung negativ. Spec. Gewicht 1,443.

Topische Parameter: $\chi = 5{,}8762$, $\psi = 5{,}5295$, $\omega = 3{,}5853$.

II. und III. Modification: Bei geringem Erwärmen eines in Auslöschungsstellung sich befindlichen Prismas zwischen + Nicols Aufhellung unter teilweiser Trübung und Zerreißung. Beim Abkühlen wird alles porzellanartig trübe. Erhitzt man die II. Modification weiter, dann entsteht eine optisch isotrope, also kubische III. Modification (kein Axenbild), die beim Abkühlen wieder in das doppeltbrechende Aggregat der II. Modification übergeht.

Trimethyläthylammoniumjodid $N(CH_3)_3(C_2H_5)J$.

Das Salz ist nicht zerfließlich, in warmem absoluten Alkohol sehr leicht, in kaltem nur mäßig löslich. Gegen Chloroform verhält es sich wie das $N(CH_3)_3(C_2H_5)Br$. Es ist ferner in Aceton schwer, in Äthylacetat fast unlöslich.

Analyse: I. 0,4251 g Jodid gaben 0,4636 g $AgJ = 58{,}94\,\%$ J.
II. 0,2587 g - - 0,2823 g $AgJ = 58{,}97\,\%$ J.
Theoretischer Wert: 59,07 % J.

I. Modification: Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 1{,}0538 : 1 : 0{,}6656.$$

Fig. 36.

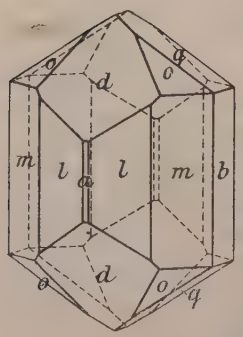
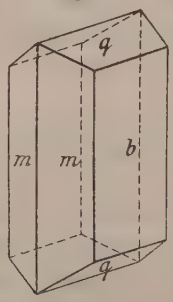


Fig. 37.



Die besten und flächenreichsten Krystalle (1—3 mm groß) bei sehr langsamer Verdunstung der Lösung in absolutem Alkohol (Fig. 36): $m\{110\}$, $l\{210\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, $d\{201\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$, manchmal dazu noch kleine Flächen von $i\{211\}$ in der Zone von $l\{201\}$ zu $c\{001\}$ und von $q\{011\}$ zu $o\{111\}$. Aus wässerig-alkoholischer Lösung entstanden centimetergroße, aber flächenärmere Krystalle vom Aussehen der Fig. 37: m, b, q. Daneben des öfteren noch kleine Flächen von o.

		Berechnet:	Beobachtet:
$b : m$	$= (010) : (110)$	—	*43°30′
$a : d$	$= (100) : (201)$	—	*38 22
$a : l$	$= (100) : (210)$	27°47′	27 47
$l : d$	$= (210) : (201)$	46 5	46 1
$d : q$	$= (201) : (011)$	58 58	59 5
$l : q$	$= (210) : (011)$	74 57	74 54
$m : d$	$= (110) : (201)$	57 20	57 18
$o : d$	$= (111) : (201)$	34 41	34 45
$o : m$	$= (111) : (1\bar{1}0)$	87 59	87 52
$q : m$	$= (011) : (110)$	66 18	66 17
$q : b$	$= (011) : (010)$	56 21	56 21
$q : o$	$= (011) : (111)$	27 44	27 44
$q : o'$	$= (011) : (1\bar{1}1)$	70 2	70 0
$o : m$	$= (111) : (110)$	47 27	47 27
$o : b$	$= (111) : (010)$	60 38	60 32
$o : l$	$= (111) : (210)$	50 11	50 9
$o : l$	$= (111) : (2\bar{1}0)$	79 27	79 30
$i : d$	$= (211) : (201)$	22 27	22 34
$i : o$	$= (211) : (111)$	18 42	18 49

Spaltbarkeit deutlich nach $b\{010\}$ und $a\{100\}$, weniger deutlich nach $c\{001\}$. Axenebene $b\{010\}$, erste Mittellinie a-Axe. Doppelbrechung negativ.

$$2E = 69°55′ \ (Li),\ 75°28′ \ (Na),\ 78°49′ \ (Tl).$$

Spec. Gewicht 1,654.

Topische Parameter: $\chi = 6{,}0081$, $\psi = 5{,}7014$, $\omega = 3{,}7948$.

II. und III. Modification: Beim Erwärmen verhält sich das Jodid analog wie das Bromid. Die I. Modification geht bei 67° C. über in eine II. doppeltbrechende Modification, diese verringert ihre Doppelbrechung etwas beim weiteren Erwärmen (Platten, die anfangs weiß erscheinen, werden allmählich farbig zwischen + Nicols), bei 146° entsteht eine III., kubische Modification.

c. Dimethyldiäthylammoniumhalogenide.

Das Dimethyldiäthylammoniumjodid wurde dargestellt nach dem Verfahren von Meyer und Lecco (Ann. d. Chem. **180**, 177) aus Dimethylamin (30%ige Lösung) und Jodäthyl im geschlossenen Rohre bei 80°. Nach Scheidung vom überschüssigen Jodäthyl und Destillation mit Kalilauge zur Entfernung der flüchtigen Amine (hauptsächlich Dimethylamin, doch auch ein ziemlicher Procentsatz Dimethyläthylamin, daraus ersichtlich, daß das Chlorid nicht rein blätterig, sondern blätterig-nadelig erstarrt). Platinsalz: 1. Fraction 38,90% *Pt*, 2. Fraction: 37,40% *Pt*. Platinsalz des Dimethylamins: 39,00% *Pt*, des Dimethyläthylamins: 35,35% *Pt*) blieb eine Lösung von Dimethyldiäthylammoniumjodid, Jodkalium und Kaliumhydroxyd zurück. Meyer und Lecco führten die Jodide in Chloride über und trennten diese mit absolutem Alkohol. Zur directen Isolierung des $N(CH_3)_2 \, C_2H_5)_2 J$ leitete ich Kohlendioxyd in die

Lösung, dampfte stark ein, wobei fast nur *KJ* sich ausscheidet. Das Filtrat von *KJ* wurde völlig eingedampft und mittels Chloroform das Dimethyldiäthylammoniumjodid vom Jodkalium und Kaliumcarbonat getrennt.

Dimethyldiäthylammoniumchlorid $N(CH_3)_2(C_2H_5)_2Cl$.

Meyer und Lecco (Ann. d. Chem. **180**, 182) geben an, daß man beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen Syrup erhält, der über Schwefelsäure zu glänzenden Krystallen erstarrt, die an der Luft fast augenblicklich zerfließen. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Das wurde bestätigt. Das Salz ist ferner sehr leicht löslich in Chloroform, Methylalkohol, Methylacetat, sehr schwer in Aceton.

Analyse (Krystalle abgenutscht, bei 110° getrocknet, in warmer Reibschale zerrieben): 0,2835 g Chlorid gaben 0,2950 g *AgCl*, dem entsprechen 25,74% *Cl* (berechnet 25,82).

I. Modification: Rhombisch (?). Aus absolutem Alkohol verschiedener Habitus: rhombische Skelette, die von pyramidalen Krystallen gebildet werden, oder Einzelkrystalle, die dann meist der Combination zweier Domen entsprechen (rectanguläre und rhombische Umrisse). Optisch zweiaxig, Axenwinkel circa 100°, Dispersion $\varrho < v$ (geringer als beim Jodid), Doppelbrechung schwach, negativ.

II. Modification: Bei mittlerer Temperatur geht eine dicke Platte der I. Modification, welche zwischen + Nicols sehr lebhafte Interferenzfarben zeigt, über in eine optisch isotrope, kubische Modification.

Dimethyldiäthylammoniumbromid $N(CH_3)_2(C_2H_5)_2Br$.

Das Salz ist zerfließlich, sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, Chloroform (normale Löslichkeitsverhältnisse), sehr schwer in Aceton, unlöslich in Äthylacetat. Aus absolutem Alkohol-Äther feinkrystallinisch.

Analyse: I. 0,3123 g Bromid gaben 0,3221 g *AgBr* = 43,89% *Br*.
II. 0,2883 g - - 0,2975 g *AgBr* = 43,91% *Br*.
Theoretischer Wert: 43,96% *Br*.

I. Modification: Rhombisch. Bei langsamer Verdunstung der absolut-alkoholischen Lösung immer nur dünne Tafeln von rhombischem Umriß, skelettartig zusammengesetzt nach $m\{110\}$. Der spitze Winkel einerseits, wo die Tafel etwas dicker ist, abgestumpft durch $b\{010\}$, $b : m$ etwa $63\frac{1}{2}°$; auf der anderen Seite enden die Skelettrippen in feinen Spitzen.

Die Platten zeigen symmetrische Auslöschung. Optisch zweiaxig. Axenebene $a\{100\}$, Axenwinkel circa 86°, Dispersion $\varrho < v$, Doppelbrechung schwach, negativ.

II. Modification: Kubisch. Bei gelindem Erwärmen der I. Modification.

Dimethyldiäthylammoniumjodid $N(CH_3)_2(C_2H_5)_2J$.

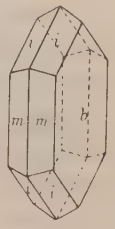
Das Salz ist zerfließlich, sehr leicht löslich in Methylalkohol, leicht in Äthylalkohol, mäßig in Aceton. Charakteristisches Verhalten gegen Chloroform (und Methylacetat): schon in der Kälte sehr leicht löslich unter Bildung öliger Tropfen, die erst in viel Chloroform sich ganz lösen.

Analyse: I. 0,3645 g Jodid gaben 0,3738 g AgJ = 55,42% J.
II. 0,3259 g - - 0,3343 g AgJ = 55,44% J.
Theoretischer Wert: 55,46% J.

I. Modification: Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0{,}5269 : 1 : 0{,}2978$.

Fig. 38.



Aus kalter alkoholischer Lösung pseudohexagonale tafelförmige Krystalle (Fig. 38), vorherrschend $b\{010\}$, mit $m\{110\}$ und $i\{121\}$, welche, ungefähr gleich groß entwickelt, nahezu eine hexagonale Bipyramide mit b als Basis bilden. Flächen etwas gerundet, Messung in der Winterkälte.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : b = (110) : (010)$	—	*62°13′
$i : b = (121) : (010)$	—	*62 36
$i : m = (121) : (110)$	53° 4	52 48
$i : m' = (121) : (1\bar{1}0)$	80 6	80 2
$i : i = (121) : (\bar{1}21)$	51 48	52 7
$i : i' = (121) : (\bar{1}\bar{2}1)$	78 46	79 0

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Doppelbrechung sehr schwach, negativ. Axenebene $a\{100\}$. Erste Mittellinie Axe c. $2E = 67°$ circa (Li) und 82° (Na). Infolge der geringen Doppelbrechung sieht man durch $b\{010\}$ im weißen Lichte das stark gefärbte Interferenzbild der stumpfen Bisectrix. Spec. Gewicht 1,544.

II. Modification: Kubisch. Bei etwas höherer Temperatur als wie das Bromid optisch isotrop werdend.

d. Triäthylmethylammoniumhalogenide.

Das Jodid wurde dargestellt nach dem Verfahren von Hofmann (Ann. d. Chem. 78, 277) durch Einwirkung von Jodmethyl auf Triäthylamin. Die Reaction verläuft sehr stürmisch, so daß besser statt des wasserfreien Amins eine wässerige Lösung verwendet wird.

Triäthylmethylammoniumchlorid $N(CH_3)(C_2H_5)_3Cl$.

Das Salz ist sehr stark zerfließlich, sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, sehr schwer in Aceton.

Zur Analyse wurden Krystalle verwendet, die bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung sich bilden: 0,1345 g Chlorid gaben 0,1278 g $AgCl$, dem entsprechen 23,51% Cl (ber.: 23,43).

I. Modification: Monoklin prismatisch. Aus absolutem Alkohol klare Krystalle, im Habitus vollkommen dem Bromid gleichend, sehr stark zerfließlich (Fig. 39).

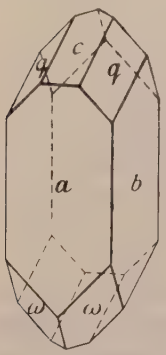
II. Modification: Bei geringem Erwärmen der I. Modification findet eine Trübung statt. Die klar gebliebenen Partien sind noch doppeltbrechend und gehen beim Abkühlen unter Änderung der Stärke der Doppelbrechung in die I. Modification über.

Triäthylmethylammoniumbromid $N(CH_3)(C_2H_5)_3Br$.

Stark zerfließlich, kann aber, wenn es vollkommen getrocknet ist, aus absolutem Alkohol bei Zusatz von absolutem Äther feinkrystallinisch erhalten werden. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, fast unlöslich in Aceton.

Analyse mit gemessenen Krystallen ausgeführt, um sicher zu sein, daß diese nicht etwa einem Alkoholat entsprechen: 0,2088 g Bromid gaben 0,1994 g $AgBr$, dem entsprechen 40,64% Br (ber. 40,82).

Fig. 39.



I. Modification. Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}5776 : 1 : 1{,}0082;$$
$$\beta = 122^0\,22'.$$

Aus absolutem Alkohol bei langsamer Verdunstung bis $\frac{1}{2}$ cm große Krystalle vom Ansehen der Fig. 39: $a\{100\}$, $b\{010\}$ vorherrschend, $q\{011\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $c\{001\}$ in gleichmäßiger Entwickelung. Häufig auch gestreckt nach der a-Axe und mancherlei andere Verzerrungen, die im Verein mit der starken Zerfließlichkeit die Messungen sehr erschweren.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001)$	—	*57°38′
$c : q = (001) : (011)$	—	*40 25
$a : \omega = (100) : (11\bar{1})$	—	*44 45
$q : a = (011) : (100)$	65°57′	65 17
$b : \omega = (010) : (11\bar{1})$	60 1	60 20
$\omega : c = (\bar{1}11) : (001)$	87 48	87 50

Spaltbarkeit deutlich nach $b\{010\}$, weniger deutlich nach $c\{001\}$.

Die Auslöschungsschiefe auf $b\{010\}$ beträgt etwa 30° gegen die verticale Kante. Durch $a\{100\}$ erblickt man eine optische Axe, etwa 16° (scheinbar) mit $\perp\{100\}$ im stumpfen Winkel β bildend; erste Mittellinie im stumpfen Winkel β. Doppelbrechung schwach, positiv.

Starke Dispersion, $\varrho > v$. Spec. Gewicht 1,364.

Die klaren Splitter werden in der Schwebeflüssigkeit rasch trübe und schwerer.

II. Modification: Kubisch. Schon bei gelindem Erwärmen entsteht eine optisch isotrope Modification, beim Abkühlen wieder Doppelbrechung und meist Trübung infolge Zerreißung.

Triäthylmethylammoniumjodid $N(CH_3)(C_2H_5)_3J$.

Beschrieben von Hofmann (Ann. d. Chem. **78**, 277): Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer löslich bei Gegenwart von Alkali.

Das Salz ist nicht zerfließlich, leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Aceton. Charakteristisch ist wieder das Verhalten gegen Chloroform: in der Wärme sehr leicht löslich resp. es bilden sich stark lichtbrechende Tropfen, die ihrerseits sehr schwer löslich sind in Chloroform, beim Schütteln eine Emulsion bildend. Diese wird beim Abkühlen ganz klar, scheidet aber bei tieferer Temperatur nur selten Kryställchen aus, weil das Salz in kaltem Chloroform mäßig löslich ist.

Analyse: I. 0,3222 g Jodid gaben 0,3110 g AgJ = 52,16% J.
II. 0,2596 g - - 0,2504 g AgJ = 52,13% J.
III. 0,2083 g - - 0,2011 g AgJ = 52,16% J.
Theoretischer Wert: 52,26% J.

I und II: umkrystallisiert aus absolutem Alkohol, III: gemessene Krystalle.

I. Modification. Tetragonal skalenoëdrisch.

$$a : c = 1 : 0{,}5536.$$

Aus Wasser krystallisieren nur feine, fiederförmige Skelette, aus warmem absoluten Alkohol oder bei langsamer Verdunstung in der Kälte meist kleine Krystalle, $o\{111\}$ und $\omega\{1\bar{1}1\}$ im Gleichgewicht, manchmal auch Sphenoide mit stark terrassenförmig vertieften Flächen und kleinen spiegelnden Flächen des Gegensphenoids. Reflexe mittelmäßig, weil die Flächen Neigung zur Rundung zeigen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$ =	—	*76° 7′
$o : \omega = (111) : (1\bar{1}1)$	51°42′	51 56

oder, zum Vergleich mit $N(CH_3)_4J$:

$o : m = (111) : (110)$ =	—	*51°56′
$o : a = (111) : (100)$	64°9′	64 2

Spaltbarkeit undeutlich nach $\{111\}$.

Optisch einaxig, Doppelbrechung negativ. Spec. Gewicht 1,533.

Die Splitter werden in der Schwebeflüssigkeit allmählich trübe und schwerer.

II. Modification: Kubisch. Bei 85° C. aus der I. Modification entstehend.

e. Tetraäthylammoniumhalogenide.

Bezogen von C. A. F. Kahlbaum.

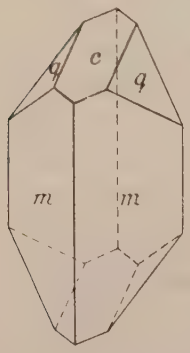
Tetraäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_4Cl$.

Sehr stark zerfließlich, in Alkohol, Chloroform, Aceton sehr leicht löslich.

Analyse: 0,1824 g Chlorid gaben 0,1580 g $AgCl$, dem entsprechen 21,43% Cl (ber. 21,45).

Das Salz bildet gerne Verbindungen mit dem jeweiligen Lösungsmittel; untersucht wurden:

Fig. 40.



1) $[N(C_2H_5)_4Cl]_2.C_2H_5OH$.

I. 0,3417 g Substanz gaben 0,2656 g $AgCl$ = 19,23% Cl.
II. 0,4323 g - - 0,3364 g $AgCl$ = 19,25% Cl.
Theoretischer Wert: 19,34% Cl.

Krystallsystem: Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}8735 : 1 : 1{,}0497$; $\beta = 120^0\,32'$.

Bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung große Krystalle vom Ansehen der Fig. 40: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$. Die Flächen werden an der Luft matt.

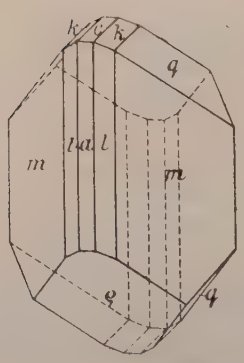
		Berechnet:	Beobachtet:
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*73°55′
$m : c$	$= (110) : (001)$	—	*66 3
$c : q$	$= (001) : (011)$	—	*42 7
$q : m$	$= (011) : (110)$	45°14′	45 8
$q : m'$	$= (011) : (1\bar{1}0)$	84 8	84 6

Spaltbarkeit deutlich nach $m\{110\}$.
Optisch zweiaxig, Axenebene $\perp \{010\}$. Spec. Gew. 1,098.

2) $N(C_2H_5)_4Cl.4H_2O$.

Schmelzpunkt $37\frac{1}{2}^0$ C.

Fig. 41.



I. 0,4143 g Substanz gaben 0,2499 g $AgCl$ = 14,92% Cl.
II. 0,2951 g - - 0,1763 g $AgCl$ = 14,78% Cl.
Theoretischer Wert: 14,95% Cl.

Krystallsystem: Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}1236 : 1 : 1{,}1263$; $\beta = 100^0\,52'$.

Große klare Krystalle bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung, meist prismatisch nach $m\{110\}$ mit $q\{011\}$ und $\varrho\{10\bar{1}\}$, seltener die Flächen $a\{100\}$, $c\{001\}$, $l\{210\}$ und $k\{012\}$ in variabler Entwickelung (Fig. 41).

		Berechnet:	Beobachtet:
$a : m$	$= (100) : (110) =$	—	*47°49′
$a : c$	$= (100) : (001)$	—	*79 8
$a : \varrho$	$= (100) : (10\bar{1})$	—	*50 21
$q : c$	$= (011) : (001)$	47°54′	47 51
$k : c$	$= (012) : (001)$	28 56½	28 57
$l : a$	$= (210) : (100)$	28 53	28 53
$\varrho : m$	$= (10\bar{1}) : (110)$	64 38	64 38

		Berechnet:	Beobachtet:
$\varrho : q$	$= (\bar{1}01) : (011)$	$= 64^0 46'$	$64^0 47'$
$q : m$	$= (011) : (110)$	$50\ 36$	$50\ 44$
$q : m'$	$= (011) : (\bar{1}10)$	$62\ 18$	$62\ 26$
$k : a$	$= (012) : (100)$	$80\ 30$	$80\ 28$
$q : a$	$= (011) : (100)$	$82\ 44$	$82\ 39$

Große Annäherung an rhombische Symmetrie, wobei ϱ zur Basis würde, Zone $[a : m]$ fast identisch mit Zone $[c : q]$.

Axenebene $\perp \{010\}$. Spec. Gewicht 1,084.

Tetraäthylammoniumbromid $N(C_2H_5)_4Br$.

Zerfließlich, in Alkohol sehr leicht, in Chloroform leicht, in Aceton sehr schwer löslich.

Analyse: 0,2597 g Bromid gaben 0,2322 g $AgBr$, dem entsprechen 38,05 % Br (ber. 38,10).

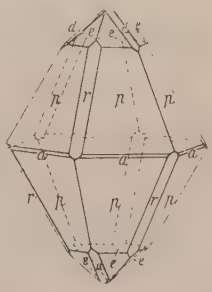
I. Modification: Ditrigonal skalenoëdrisch.

$$\alpha = 82^0 46' \quad (a : c = 1 : 1{,}4656).$$

Symbole der beobachteten Formen:

	d	r	a	d	e
Nach Miller:	$\{31\bar{1}\}$	$\{100\}$	$\{10\bar{1}\}$	$\{110\}$	$\{210\}$
Nach Bravais:	$\{22\bar{4}3\}$	$\{10\bar{1}1\}$	$\{11\bar{2}0\}$	$\{01\bar{1}2\}$	$\{11\bar{2}3\}$

Fig. 42.



Aus kalter Lösung in absolutem Alkohol große Krystalle der Combination Fig. 42: p stets vorherrschend, während e, r, a und d in der relativen Ausdehnung wechseln, am häufigsten aber in dem durch die Figur dargestellten Verhältnisse auftreten. Zerfließlich, Messung in der Winterkälte.

		Berechnet:	Beobachtet:
$r : c$	$= (100) : (111)$	$= 59^0 25'$	—
$p : c$	$= (31\bar{1}) : (111)$	$62\ 54$	—
$p : p_r$	$= (31\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{3})$	—	$*54^0 12'$
$p : p$	$= (31\bar{1}) : (13\bar{1})$	$52\ 52$	$52\ 52$
$r : r$	$= (100) : (010)$	$96\ 25$	$96\ 25$
$r : p_r$	$= (100) : (1\bar{1}\bar{3})$	$64\ 24$	$64\ 24$
$e : e$	$= (210) : (120)$	$40\ 54$	$40\ 56$
$e : p$	$= (210) : (31\bar{1})$	$18\ 34$	$18\ 32$
$d : e'$	$= (110) : (201)$	$56\ 54$	$56\ 49$
$d : p$	$= (110) : (31\bar{1})$	$32\ 16$	$32\ 21$
$p : p'$	$= (31\bar{1}) : (\bar{1}31)$	$100\ 54$	$100\ 54$

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Doppelbrechung +, schwach. Spec. Gewicht 1,397.

II. Modification. Die I. Modification geht bei höherer Temperatur über in ein Aggregat einer II., doppeltbrechenden Modification.

Anhang. Aus wässeriger Lösung krystallisiert ein Hydrat $N(C_2H_5)_4Br.4H_2O$, Schmelzpunkt bei 18°, das im Habitus und in den Winkeln der Hauptzonen sehr nahe mit der entsprechenden Verbindung beim Chlorid übereinstimmt.

Analyse: I. 0,4144 g Substanz gaben 0,2765 g $AgBr$ = 28,39% Br.
II. 0,6476 g - - 0,4298 g $AgBr$ = 28,24% Br.
Theoretischer Wert: 28,36% Br.

Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$.

Beschrieben von Hofmann (Ann. d. Chem. **78**, 256).

Das Salz ist nicht zerfließlich, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aceton, Chloroform.

Analyse: 0,2864 g Jodid gaben 0,2612 g AgJ, dem entsprechen 49,29% J ber. 49,42).

I. Modification: Tetragonal skalenoëdrisch.

$a:c = 1:0{,}5544$ Slavík; $1:0{,}5525$ Wagner.

Aus warmer wässeriger Lösung erhielt Slavík (Zeitschr. f. Kr. 1902, **36**, 274) bei sehr langsamer Abkühlung Krystalle der Combination Fig. 43:

Fig. 43.

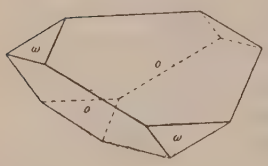


Fig. 44.

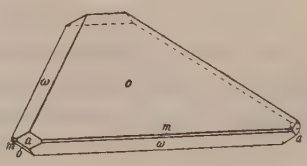
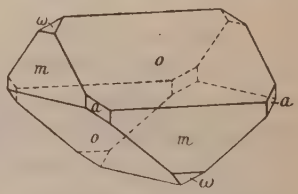


Fig. 45.



$o\{111\}$, $\omega\{1\bar{1}1\}$, oder nach einer o-Fläche tafelförmige Krystalle mit $a\{100\}$ und $m\{110\}$ (Fig. 44). Aus alkoholischer Lösung bildeten sich nach Slavík mikroskopische Krystalle, welche nur das Bisphenoid $o\{111\}$ zeigten; die gleiche Form beobachtete auch Lehmann (Zeitschr. f. Kr. 1885, **10**, 334).

Ich erhielt aus wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur große, klare Krystalle vom Aussehen der Fig. 45 oder von Fig. 43.

	Slavík.		Wagner.	
	Berechnet:	Beobachtet:	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(\bar{1}\bar{1}1) =$	—	*76° 12′	76° 0′	—
$o:m = (111):(110)$	51° 54′	51 56	—	*52° 0′
$o:a = (111):(100)$	64 8	64 12	64 11½	64 13

Spaltbarkeit nach $m\{110\}$ deutlich, nach $\{111\}$ in Spuren. Doppelbrechung negativ, schwach (Slavík).

Spec. Gewicht 1,566 Slavík. Ich fand den gleichen Wert.

Topische Parameter nach Slavík: $\psi = 6{,}6653$, $\omega = 3{,}6933$.

II. Modification: Kubisch. Wagner.

Beim Erwärmen auf 203° C. gehen doppeltbrechende Splitter der I. Modification über in eine optisch isotrope Modification, aus der beim Abkühlen sich wieder die I. Modification bildet.

Tetraäthylphosphoniumjodid $P(C_2H_5)_4J$.

Dargestellt von Cahours und Hofmann (Bull. soc. chim. **104**, 16; Ann. chim. phys. 1857, (3) **51**, 19). Gemessen von Sella (Mem. Accad. Torino 1863 (2), **20**, 370).

Krystallsystem: Trigonal skalenoëdrisch.

$a = 82^0\,35'$ $(a : c = 1 : 1{,}4719)$.

Symbole der beobachteten Formen:

	p	r	a	d	c	e
Nach Miller	$\{31\bar{1}\}$	$\{100\}$	$\{10\bar{1}\}$	$\{110\}$	$\{111\}$	$\{210\}$
Nach Bravais	$\{22\bar{4}3\}$	$\{10\bar{1}1\}$	$\{11\bar{2}0\}$	$\{01\bar{1}2\}$	$\{0001\}$	$\{11\bar{2}3\}$.

Bei der Darstellung aus C_2H_5J und $P(C_2H_5)_3$ in ätherischer Lösung Combination $prade$ (Fig. 42), zuweilen mit Spuren von c; bei anderen Darstellungen fehlen d und e, während c oft groß erscheint und manchmal die Krystalle durch Vorherrschen von c und einem Flächenpaare von a rectangulär prismatisch erscheinen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : c = (100) : (111) =$	$59^0\,32'$	—
$d : c = (110) : (111)$	$40\ 22$	$40^0\,22'$
$e : c = (210) : (111)$	$44\ 28$	$44\ 28$
$p : c = (31\bar{1}) : (111)$	$63\ 0$	$63\ 2$
$r : r = (100) : (010)$	$96\ 34$	$96\ 31$
$e : r = (210) : (100)$	$27\ 47$	$27\ 48$
$p' : r = (13\bar{1}) : (100)$	$76\ 42$	$76\ 5$
$d : d = (110) : (10\bar{1})$	$68\ 14$	$68\ 3$
$d : e' = (110) : (20\bar{1})$	$57\ 3$	—
$d : p = (110) : (31\bar{1})$	$32\ 16$	—
$e : e = (210) : (1\bar{2}0)$	$41\ 0$	$40\ 54$
$e : p = (210) : (31\bar{1})$	$18\ 32$	$18\ 34$
$e : p' = (210) : (13\bar{1})$	$50\ 30$	—
$p : p = (31\bar{1}) : (13\bar{1})$	$52\ 55$	$52\ 52$—$59'$
$p : p' = (31\bar{1}) : (\bar{1}31)$	$101\ 0$	$101\ 2$

Doppelbrechung +, $\omega = 1{,}660$, $\varepsilon = 1{,}668$ (für Orange), Härte über 2.

Zusammenfassung.

Die Dimorphie der Ammoniumhalogenide ließ erwarten, daß auch bei den Derivaten ein und die gleiche Substanz verschiedene Krystallstructuren bildet, ein Umstand, der die morphotropische Vergleichung sehr erschwert. Doch lassen sich trotzdem Beziehungen zwischen den einzelnen Derivaten erkennen und diese seien im Folgenden dargestellt.

Allgemein gilt auch hier die bekannte Regel, daß von dimorphen Substanzen bei höherer Temperatur die höher symmetrische Form existiert;

auch ist der optische Charakter innerhalb einer Gruppe in den meisten Fällen der gleiche.

I. Halogenide der primären Amine.

Die Methylammoniumhalogenide krystallisieren alle drei tetragonal mit analoger Spaltbarkeit und optischen Verhältnissen, doch konnten nur vom Jodid die krystallographischen Constanten bestimmt werden. Die topischen Parameter sind:

$$\chi = \psi = 3{,}646, \quad \omega = 5{,}349.$$

Vergleicht man diese mit den von Slavík (Zeitschr. f. Kr. **36**, 276) angegebenen topischen Parametern von Jodammonium $\chi = \psi = \omega = 3{,}870$ und Tetramethylammoniumjodid $\chi = \psi = 5{,}333$ und $\omega = 3{,}852$, so fällt auf, daß beim Monomethylammoniumjodid die a-Axen annähernd die gleichen geblieben sind wie beim Jodammonium, und nur die c-Axe ist angewachsen um 1,479 Einheiten. Beim Tetramethylammoniumjodid dagegen ist die c-Axe nahezu unverändert geblieben und die Nebenaxen sind gewachsen um 1,463 Einheiten.

Die Substitution von H durch die CH_3-Gruppe hat also in beiden Fällen annähernd die gleiche Deformationsgröße bewirkt. Die enantiomorphen Symmetrieverhältnisse deuten ferner auf nähere Beziehungen zu den ebenfalls enantiomorphen Ammoniumhalogeniden hin.

Auch die Monoäthylammoniumhalogenide sind mit großer Wahrscheinlichkeit enantiomorph. Während jedoch die Methylreihe in den Polymorphieverhältnissen sich nicht in allen Gliedern gleichmäßig verhält, liegt hier eine völlig continuierliche Reihe vor, alle drei sind bei höherer Temperatur optisch einaxig mit negativer Doppelbrechung, bei gewöhnlicher Temperatur monoklin mit analoger Spaltbarkeit. Die Continuität kommt zum Ausdruck in folgender Tabelle:

	Schmelzpunkt:	β	$a : b : c$
$NH_3(C_2H_5)Cl$	113°	93°38′	1,3724 : 1 : 0,7634
$NH_3(C_2H_5)Br$	159½°	93 1	1,3329 : 1 : 0,7413
$NH_3(C_2H_5)J$	188½°	92 6	1,3096 : 1 : 0,7255

In allen Eigenschaften steht das Bromid zwischen dem Chlorid und dem Jodid.

Ebenso charakteristisch sind die topischen Parameter:

	χ	ψ	ω
$NH_3(C_2H_5)Cl$	5,4901	4,0003	3,0536
Diff.:	0,0904	0,1864	0,0500
$NH_3(C_2H_5)Br$	5,5805	4,1867	3,1036
Diff.:	0,2169	0,2401	0,1079
$NH_3(C_2H_5)J$	5,7974	4,4268	3,2115

Im Vergleich mit den Ammoniumhalogeniden ergibt sich, daß die

stärkste Deformation stattgefunden hat in der Richtung der Axe a, d. h. wie bei dem Methylammoniumjodid senkrecht zur vollkommensten Spaltbarkeit. Die Deformation ist auch stärker als bei einer CH_3-Gruppe, doch nicht doppelt so groß, sondern ein Teil der Deformation kommt der b-Axe zu gut; die c-Axe dagegen ist kleiner geworden.

Beim Vergleich der Halogenide unter einander sieht man, daß entsprechend dem größeren Unterschiede in den Atomgewichten zwischen J und Br bei Ersatz von Br durch J die Deformation stärker ist, als bei Ersatz von Cl durch Br.

II. Halogenide der secundären Amine.

Hier herrscht große Mannigfaltigkeit der Structuren, am auffallendsten bei den Salzen des Dimethylamins. Das Chlorid ist rhombisch und spaltet nach den drei Pinakoiden, bei höherer Temperatur existiert noch eine zweite doppeltbrechende und eine dritte, optisch einaxige, negativ doppeltbrechende Modification. Das Bromid ist monoklin von ausgesprochen pseudotetragonalem Charakter, mit vollkommener Spaltbarkeit nach zwei nahezu senkrechten Richtungen (87°). Eine weitere Modification konnte hier nicht aufgefunden werden, wohl aber wurden isomorphe Mischungen mit dem Chlorid und dem Jodid erhalten. Auch beim Jodid wurde nur eine Modification aufgefunden, monoklin, mit vollkommener Spaltbarkeit nach einem Prisma von 87° 50′ und schiefer Endfläche.

Von den Salzen des Methyläthylamins sind das Chlorid und das Bromid infolge stark blätteriger Ausbildungsweise der näheren Untersuchung nicht zugänglich, aber jedenfalls isomorph, bei höherer Temperatur sind beide optisch einaxig, beim Chlorid scheint außerdem noch eine labile kubische Modification zu existieren. Das Jodid wurde in meßbaren Krystallen erhalten, die dadurch interessant sind, daß die prismatische Zone in den Winkeln und in der sehr vollkommenen Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ sehr nahe übereinstimmt mit dem Jodid des Monoäthylamins. Auch der Winkel β ist etwa der gleiche.

	(100) : (110)	β
$NH_3(C_2H_5)J$	52° 37′	92° 6′
$NH_2(CH_3)(C_2H_5)J$	53 2	91 50

Einen befriedigenden Ausdruck dieser Verhältnisse durch die topischen Parameter (S. 18) erhält man aber nur, wenn man die auftretenden domatischen Flächen nicht als primär, sondern als $\{102\}$ und $\{10\bar{2}\}$ annimmt, dann ergibt sich:

	χ	ψ	ω
$NH_3(C_2H_5)J$	5,7974	4,4268	3,2115
$NH_2(CH_3)(C_2H_5)J$	5,9474	4,4740	3,6777

Während χ und ψ nur geringe Zunahme zeigen, hat die Substitution

eines *H*-Atoms im Äthylammoniumjodid durch die CH_3-Gruppe eine stärkere Deformation in der Richtung der ω-Axe bewirkt. Damit steht wohl in Einklang, daß die sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ bei beiden analog (Platz der Äthylgruppe), die übrigen in der orthodiagonalen Zone noch existierenden Spaltbarkeiten nach domatischen Flächen dagegen sich verschieden erweisen, denn nur hier kann nach obigem der Platz der neueingetretenen CH_3-Gruppe sein.

Von den Diäthylammoniumsalzen war ebenfalls nur das Jodid in meßbaren Krystallen zu erhalten, die rhombisch sind und nach den drei Pinakoiden spalten.

$$\chi = 4{,}1785,\ \psi = 8{,}1074,\ \omega = 3{,}3751.$$

Auch hier verläuft die vollkommenste Spaltbarkeit senkrecht zur Richtung der größten Deformation.

Chlorid und Bromid krystallisieren in dünnen Blättern, wahrscheinlich isomorph mit der rhombischen Modification des Jodids. Alle drei Salze sind bei höherer Temperatur optisch einaxig, mit negativer Doppelbrechung. Weitere Modificationen wurden noch aufgefunden beim Jodid, das trieventuell auch tetramorph ist, während das Bromid sich sogar als pentamorph erweist.

III. Halogenide der tertiären Amine.

Charakteristisch für diese Gruppe ist die Neigung zur Bildung hexagonaler oder pseudohexagonaler Krystallstructuren, eine Erscheinung, die auch bei anderen Verbindungen beobachtet wurde, welche drei gleichartige Gruppen im chemischen Molekül enthalten, z. B. Pyrargyrit $Sb(SAg)_3$, ferner Al_2O_3, $FeCl_3$ usw. Einerlei, ob man annimmt, die deformierenden Gruppen wirken in der Richtung der tetragonalen Axen oder in der Richtung der trigonalen, immer ergibt sich, daß Deformation in drei gleichgeneigten Richtungen sich zu einer Gesamtdeformation in der trigonalen Richtung zusammensetzen muß. Leider ist es unmöglich, durch die Berechnung topischer Axen vergleichbare Zahlen zu erhalten, weil die krystallographischen Axen des kubischen und die Axen des trigonalen und hexagonalen Systems keine gleichwertigen Richtungen sind und auch keine rechnerische Beziehung auf einander zulassen. Wohl aber können die Glieder der Gruppe unter einander verglichen werden.

Im einzelnen ist folgendes zu bemerken: Von den Salzen des Trimethylamins sind das Chlorid und das Bromid bei höherer Temperatur optisch einaxig, +; beim Jodid war eine zweite Modification nicht sicher zu beobachten, obgleich die Erscheinungen beim Schmelzen darauf hindeuten. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisieren alle drei monoklin, das Chlorid jedoch ganz abweichend, insbesondere mit ganz anderer Spaltbarkeit. Doch

zeigt die prismatische Zone große Annäherung an die Klinodomenzone des Bromids:

$NH(CH_3)_3Cl$	(100) : (110)	= 40°42′
$NH(CH_3)_3Br$	(001) : (011)	39 7

Dagegen sind Bromid und Jodid in ihrer monoklinen Form sicher isomorph, von pseudohexagonalem Charakter, der sich auch in der Spaltbarkeit und beim Jodid in der Zwillingsbildung nach {110} und {130} zeigt.

	β	a : b : c
$NH(CH_3)_3Br$	117° 9′	0,6651 : 1 : 0,9139
$NH(CH_3)_3J$	118 26	0,6632 : 1 : 0,9426

Auch in den topischen Parametern kommt die Ähnlichkeit zum Ausdruck:

	χ	ψ	ω
$NH(CH_3)_3Br$	3,6206	5,4436	4,9750
Diff.:	0,0947	0,1586	0,1561
$NH(CH_3)_3J$	3,7153	5,6022	5,1311

Bei den Dimethyläthylammoniumsalzen sind das Chlorid und das Bromid isotrimorph, bei gewöhnlicher Temperatur rhombisch, mit Spaltbarkeit nach den drei Pinakoiden; bei höherer Temperatur existiert eine zweite, wahrscheinlich optisch einaxige Modification (eventuell isomorph mit der I. Modification des Jodids) und eine dritte, optisch einaxige positiv doppeltbrechende Modification.

Das Jodid ist dimorph, beide Modificationen sind optisch einaxig, +: doch waren von alledem nur von der I. Modification des Jodids die krystallographischen Constanten zu ermitteln.

Beim Diäthylmethylamin wurde keines der Salze in meßbaren Krystallen erhalten. Das Chlorid bildet feine (vermutlich rhombische) Nadeln. Das Bromid ist bei gewöhnlicher Temperatur rhombisch, bei höherer optisch einaxig, positiv. Beim Jodid wurde sowohl aus Lösungsmitteln, als auch aus dem Schmelzflusse nur eine optisch einaxige, positiv doppeltbrechende Modification erhalten.

Die Salze des Triäthylamins sind alle drei hexagonal mit Spaltbarkeit nach Prisma und Basis. Dimorphie wurde nicht beobachtet. Chlorid und Bromid sind sicher isomorph, hexagonal (oder dihexagonal) pyramidal:

	c	oder	χ	ω
$NH(C_2H_5)_3Cl$	0,8451		6,1593	5,2052
		Diff.	0,0768	0,2489
$NH(C_2H_5)_3Br$	0,8746		6,2361	5,4541

Das Jodid war nicht in pyramidalen Formen zu erhalten, es krystallisiert in Combination von Prisma und Basis, bildet aber mit dem Bromid isomorphe Mischungen.

IV. Quaternäre Ammoniumhalogenide.

Sie zeigen vorherrschend tetragonale resp. pseudotetragonale Krystallstructuren und bei höherer Temperatur häufig eine kubische Modification.

Die von Slavík (Zeitschr. f. Kr. **36**, 276) gegebene Vergleichung von Tetramethylammoniumjodid mit dem Ammoniumjodid konnte auch auf die Chloride und Bromide ausgedehnt werden.

Es seien die topischen Parameter der Tetramethylammoniumhalogenide verglichen mit denen der entsprechenden Ammoniumverbindungen, um die deformierende Wirkung der Methylgruppen zu erkennen, und zwar im einzelnen beim

I. Chlorid:	NH_4Cl	$N(CH_3)_4Cl$	Zunahme:
	$\chi = 3{,}2685$	5,0906	+1,8221
	$\omega = 3{,}2685$	3,6177	+0,3492
II. Bromid:	NH_4Br	$N(CH_3)_4Br$	
	$\chi = 3{,}5158$	5,1741	+1,6583
	$\omega = 3{,}5158$	3,6897	+0,1739
III. Jodid:	NH_4J	$N(CH_3)_4J$	
	$\chi = 3{,}8698$	5,3328	+1,4630
	$\omega = 3{,}8698$	3,8519	−0,0179

Es zeigt sich, daß die Deformation am stärksten ist beim Chlorid. Das ist a priori zu erwarten, denn der gleiche deformierende Complex von vier CH_3-Gruppen wird in dem leichteren Molekül des Ammoniumchlorids eine größere Veränderung hervorbringen müssen, als in dem schwereren Molekül des Jodammoniums, während das Bromid in der Mitte steht.

Um die Deformation kennen zu lernen, die das Halogen hervorbringt, müssen die Tetramethylammoniumhalogenide unter einander verglichen werden.

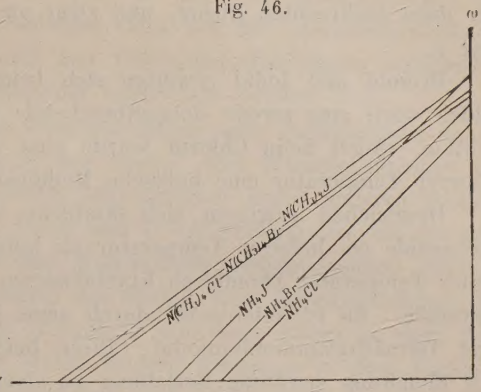
		χ	ω
$N(CH_3)_4Cl$		5,0906	3,6177
	Diff.	0,0835	0,0720
$N(CH_3)_4Br$		5,1741	3,6897
	Diff.	0,1587	0,1622
$N(CH_3)_4J$		5,3328	3,8519

Es ist daraus zu sehen, daß z. B. bei Ersatz von *Cl* im Chlorid durch *Br* sowohl die χ- als auch die ω-Axe um nahezu gleichviel wächst, die Deformation ist eine derartige, daß das Volumen stetig wächst. Ähnliches zeigt sich, wenn man nun *Br* durch *J* ersetzt, nur ist hier die Deformation eine stärkere, analog wie es Slavík schon bei den kubischen Ammoniumhalogeniden nachgewiesen hat.

Das alles ist am besten zu sehen, wenn man eine Projection (Fig. 46) anfertigt, derart, daß man auf einem rechtwinkeligen Coordinatensysteme

auf der einen Axe die Werte der topischen Parameter der χ-Axe, auf der anderen die der ω-Axe aufträgt. Führt man das Gleiche auch für die Ammoniumhalogenide aus, dann zeigt sich, daß die drei jeweiligen Verbindungslinien von χ und ω immer bei den drei Salzen unter sich parallel sind, ferner zeigt sich, daß beim Tetramethylammoniumchlorid und -bromid die χ- und die ω-Axe gegenüber den analogen Ammoniumsalzen wachsen muß, während beim Tetramethylammoniumjodid nur die χ-Axe wächst, die ω-Axe jedoch gleich resp. noch etwas kleiner sein muß als die ω-Axe des Ammoniumjodids.

Fig. 46.



Von den Trimethyläthylammoniumhalogeniden sind nur das Bromid und das Jodid in meßbaren, rhombischen Krystallen erhalten worden, die im Complex der auftretenden Flächen identisch, in den Winkeln nahezu gleich sind. Beide zeigen nur mittelmäßige Spaltbarkeit nach {100} und {010}, Axe a ist erste Mittellinie, doch ist beim Bromid {001}, beim Jodid aber {010} optische Axenebene. Schon die einfache Vergleichung der krystallographischen Constanten mit den analogen Tetramethylammoniumsalzen zeigt, daß die Substitution einer Methyl- durch die Äthylgruppe nur eine geringe Änderung bewirkt.

	a	b	c
$N(CH_3)_4Br$	1	1	0,7131
$N(CH_3)_3(C_2H_5)Br$	1,0627	1	0,6484

und

	a	b	c
$N(CH_3)_4J$	1	1	0,7223
$N(CH_3)_3(C_2H_5)J$	1,0538	1	0,6656

Doch ist aus diesen Werten noch nicht ersichtlich, in welcher Richtung die Deformation erfolgte. Das wird erst klar bei der Berechnung der topischen Parameter.

	χ	ψ	ω
$N(CH_3)_4Br$	5,1741	5,1741	3,6897
Diff.	0,7021	0,3554	0,1044
$N(CH_3)_3(C_2H_5)Br$	5,8762	5,5295	3,5853

und

	χ	ψ	ω
$N(CH_3)_4J$	5,3328	5,3328	3,8519
Diff.	0,6753	0,3686	0,0571
$N(CH_3)_3(C_2H_5)J$	6,0081	5,7014	3,7948

Man sieht jetzt, daß die Deformation ganz analog verläuft wie die Deformation des Ammoniummoleküls durch vier CH_3-Gruppen, d. h. die ω-Axe ist nur wenig geändert, die größte Deformation erfolgt wie dort in der dazu senkrechten Ebene, und zwar am stärksten in der Richtung der Axe χ.

Bromid und Jodid erweisen sich beim Erhitzen als isotrimorph, sie bilden noch eine zweite doppeltbrechende und eine dritte kubische Modification. Auch beim Chlorid wurde eine vermutlich rhombische und bei höherer Temperatur eine kubische Modification beobachtet.

Desgleichen erwiesen sich sämtliche drei Dimethyldiäthylammoniumhalogenide bei höherer Temperatur als kubisch, während sie bei gewöhnlicher Temperatur rhombisch krystallisieren. Nur das Jodid gab meßbare Krystalle. Es ist interessant durch seine Beziehungen zum Tetramethyl- und Tetraäthylammoniumjodid. Diese beiden Salze zeigen die schon in der Einleitung erwähnte Beziehung zu einander und zum Ammoniumjodid, welche in nachfolgender Tabelle (nach Slavík) zum Ausdruck kommt:

	Äquiv.-Vol.:	Topische Parameter:		
		χ	ψ	ω
NH_4J	57,95	3,8698	3,8698	3,8698
Diff.	51,58	1,4630	1,4630	—0,0179
$N(CH_3)_4J$	109,53	5,3328	5,3328	3,8519
Diff.	54,62	1,3325	1,3325	—0,1586
$N(C_2H_5)_4J$	164,15	6,6653	6,6653	3,6933

Der Eintritt von vier Äthylgruppen ändert die Krystallstructur des Ammoniumjodids im gleichen Sinne und ungefähr um den doppelten Betrag wie der Eintritt von vier Methylgruppen.

Eine Darstellung der Verhältnisse dieser regelmäßigen morphotropischen Reihe kann nach Prof. v. Groth[1]) durch Modelle gegeben werden, indem für das Ammoniumjodid an Stelle des unbekannten regelmäßigen Punktsystemes das demselben zugrunde liegende einfache kubische Raumgitter benutzt und die Structur des Salzes construiert wird 1) aus einem kubischen Raumgitter von Jodatomen, 2) aus einem damit congruenten Raumgitter, bestehend aus Stickstoffatomen, welche sich in den Centren des ersten Raumgitters befinden, und 3) aus vier ebenso gestalteten Raumgittern, gebildet von Wasserstoffatomen, welche in der Mitte zwischen je einem J- und einem N-Atome liegen und so verteilt sind, daß jedes Jodatom, wie jedes Stickstoffatom von vier Wasserstoffatomen in der Richtung der vier Tetraëdernormalen umgeben wird. Ersetzt man in einem solchen Modelle alle Wasserstoffatome durch solche von Kohlenstoff, mit deren jedem drei Wasserstoffatome in den Richtungen, welche in Bezug auf die Richtung

1) Chem. Krystallographie **1**, 171.

Kohlenstoff—Stickstoff den drei anderen Tetraëdernormalen entsprechen, verbunden sind, so erhält man eine Anordnung, in der ein Molekül $N(CH_3)_4J$ einen Raum erfordert, welcher zu dem des Moleküls NH_4J im ersten Modelle in demselben Verhältnisse steht wie die Äquivalentvolumina, und welche den Symmetrie- und den Cohäsionsverhältnissen entspricht, wie sie am Tetramethylammoniumjodid beobachtet werden.

Ersetzt man nun wieder ein Wasserstoffatom jeder Methylgruppe durch ein Kohlenstoffatom und verbindet mit diesem drei Wasserstoffatome so, daß in den dadurch repräsentierten Äthylgruppen keine anderen Winkel zwischen den Verbindungslinien $C—C$ und $C—H$ vorkommen, als die den stereochemischen Eigenschaften des Kohlenstoffs entsprechenden Winkel von $109\frac{1}{2}^0$ bezw. $70\frac{1}{2}^0$, so resultiert das Modell einer Krystallstructur, in welcher der von einem Molekül $N(C_2H_5)_4J$ erforderte Raum zu dem von NH_4J und $N(CH_3)_4J$ der beiden ersten Modelle wiederum in dem Verhältnis der oben angegebenen Äquivalentvolumina steht, und die ihrerseits ebenfalls den Eigenschaften der Krystalle des Tetraäthylammoniumjodides entspricht.

Construiert man ein Modell, in welchem um jedes Stickstoffatom herum zwei Methylgruppen in der gleichen Weise, wie im zweiten und zwei Äthylgruppen, genau so wie im dritten Modelle angeordnet sind, so erhält man ein viertes Modell, welches der Structur eines rhombischen Krystalles entspricht, und mit dessen Zuhilfenahme aus dem Äquivalentvolumen und dem Verhältnis $a : b = 0{,}53 : 1$ des Dimethyldiäthylammoniumjodids (χ- und ψ-Axe des Modells stehen im gleichen Verhältnisse) sich der Wert der c-Axe zu 0,31 berechnet, während der späterhin durch Messung von Pyramidenflächen ermittelte Wert 0,2978, also ca. 0,30 ist.

Von den Triäthylmethylammoniumhalogeniden sind das Bromid und das Jodid bei höherer Temperatur kubisch, beim Chlorid wurde eine zweite doppeltbrechende Modification beobachtet. Bei gewöhnlicher Temperatur wurden alle drei in ausgesprochenen Krystallen erhalten und zwar krystallisieren Chlorid und Bromid isomorph in monoklinen Krystallen, das Jodid dagegen in tetragonalen Sphenoiden, welche durch die Messung kaum von Tetraäthylammoniumjodid unterschieden werden können.

$N(C_2H_5)_3(CH_3)J$ $\quad a : c = 1 : 0{,}5536$
$N(C_2H_5)_4J$ $\quad a : c = 1 : 0{,}5544$ (Slavík) bis 0,5525 (Wagner).

Das spec. Gewicht ist etwas geringer als bei letzterem und der Umwandlungspunkt in die kubische Modification liegt bei 85°, während Tetraäthylammoniumjodid erst bei 203° in die optisch isotrope Modification übergeht.

Das Tetraäthylammoniumjodid ist, wie eben erwähnt, tetragonal sphenoidisch, bei höherer Temperatur kubisch. Seine Beziehungen zum Tetramethylammoniumjodid wurden schon früher gegeben. Das Chlorid konnte

wegen seiner starken Neigung zur Bildung von Krystallverbindungen mit dem Lösungsmittel als solches nicht in Krystallen erhalten werden. Das Bromid endlich ist dimorph, bei höherer Temperatur doppeltbrechend, bei gewöhnlicher Temperatur ditrigonal skalenoëdrisch mit sehr vollkommener Analogie zum Tetraäthylphosphoniumjodid:

$$N(C_2H_5)_4Br \quad \alpha = 82^0\,46'$$
$$P(C_2H_5)_4J \quad \alpha = 82\ 35$$

Das ist das erste Beispiel der Isomorphie zwischen Ammonium- und Phosphoniumverbindungen.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. P. von Groth, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie Herrn Prof. Dr. A. Lipp für die mancherlei Ratschläge meinen innigsten Dank auszusprechen.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.